

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

Thèse de docteur-Ingénieur
présentée à la
faculté des sciences
de Paris

par M. LAFFAY guy
POUR OBTENIR

le titre de docteur-Ingénieur

Sujet de la Thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
SOLUTIONS VITREUSES DE TiO_2 DANS B_2O_3

soutenue le **09 JUIN 1970** devant la commission d'examen

M. BRUSSET

Président

M. FAYARD

Examineurs

M^{me} GILLIER

"

M. BOUSSEAU

"

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DES SOLUTIONS VITREUSES DE TiO_2 DANS B_2O_3 .



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551501_0019

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma respectueuse gratitude à Monsieur Le Professeur BRUSSET qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a dirigé ce travail.

Je suis très reconnaissant à Madame GILLIER de son aide précieuse et de ses conseils.

Je remercie Monsieur Le Professeur FAYARD et Monsieur BOUSSEAU d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie la société B.S.N. et particulièrement Messieurs BOUSSEAU, DUCHATEAU et SEGALL qui m'ont apporté de précieux conseils.

Je remercie tous les membres du laboratoire de l'amitié qu'ils m'ont témoignée et des services qu'ils m'ont rendus.



- P L A N G E N E R A L -

I - CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'ETAT VITREUX.

II - GENERALITES SUR LES METHODES D'ETUDES ET LES RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES
RELATIFS AUX VERRES.

a) Etudes des verres homogènes.

- par diffusion des rayons X.
- par rayonnement infrarouge.
- par résonance magnétique nucléaire.

b) Etudes des verres hétérogènes.

- séparation sous forme de cristallisation.
- séparation sous forme de démixtion.

c) Structure théorique des verres.

III - RESULTATS OBTENUS . CRITIQUE ET INTERPRETATION.

a) Etudes préliminaires du diagramme $B_2O_3 - TiO_2$ à 1200°C.

- résultats et conclusions.

.../

b) Etudes des solutions trempées non saturées et des solutions trempées saturées à 1200°C de TiO_2 dans B_2O_3 .

- préparation des échantillons.
- dosage du titane.
- mesures de densité.
- étude texturale.
- étude structurale.

c) Etudes des solutions sursaturées de TiO_2 dans B_2O_3 .

- préparation des échantillons.
- étude texturale.

d) Conclusions.

.../

- I N T R O D U C T I O N - ---

Parmi les verres commerciaux, on distingue les "émaux" composés d'un verre dit "de base" et d'un opacifiant.

Ces verres particuliers utilisés depuis longtemps dans l'industrie des réfractaires et l'industrie sidérurgique en temps qu'agents de revêtement, servent actuellement dans l'industrie verrière à recouvrir un verre dit "verre support" destiné à obtenir des panneaux colorés d'usage courant dans l'industrie du bâtiment.

Nous donnons à titre d'exemple la composition d'un émail (38).

SiO_2		6,5%	
Na_2O		0	%
CaO		0,4%	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$		1,1%	Opacifiant
B_2O_3		18,6%	
PbO		72,9%	Fondant
ZnO		0,5%	

.../

La composition de ces émaux est donc fort complexe et de ce fait l'interprétation de tout résultat expérimental est rendu difficile.

Nous avons cherché cependant à préparer des solutions vitreuses se rapprochant des émaux commerciaux mais de composition très simple.

Nous avons choisi comme verre "de base" l'anhydride borique vitreux (B_2O_3) et comme agent opacifiant l'oxyde de titane, TiO_2 .

Ces solutions vitreuses typiques se rapprochent des "émaux commerciaux" par leur bas point de fusion et par la présence de TiO_2 , agent opacifiant très utilisé dans l'industrie verrière.

Nous avons fait précéder la partie expérimentale (chapitre III) d'une étude bibliographique du verre en général (chapitre I et II).

Cette bibliographie nous a fourni deux références sur le système $B_2O_3 - TiO_2$ (35) et (25).

La première donne une valeur de la dissolution de TiO_2 dans B_2O_3 à $1200^\circ C$ à savoir 4,85%. Ce résultat obtenu en 1938 par dosage volumétrique est contestable du fait que les conditions de l'expérience ne sont pas précisées.

La seconde traite de la formation éventuelle de composés cristallisés entre TiO_2 et B_2O_3 .

Il apparait dans ces deux articles, que les auteurs n'ont abordé à aucun moment les problèmes intrinsèques à l'état vitreux de ce système, problèmes qui se posent lors de toute mesure puisque l'anhydride borique n'existe qu'à l'état vitreux. Nous nous sommes proposé d'étudier ce système en tant que "système vitreux typique" et la bibliographie effectuée sur le verre en général nous a guidé dans le choix des techniques à utiliser.

.../

I - CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'ETAT VITREUX.

.../

I - CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'ETAT VITREUX.

Un certain nombre de corps simples ou de composés définis sont capables, après fusion de donner lors du refroidissement, non des produits cristallisés, mais des masses possédant les propriétés mécaniques des solides, tout en conservant l'isotropie des fluides. (35)

En outre, les solutions dans les composés définis précédents d'un grand nombre d'autres composés donnent lieu au même phénomène, les concentrations pouvant varier d'une manière continue entre certaines limites.

Nous appellerons verres, ces éléments, composés définis et solutions. Du fait de la similitude des états liquide et solide de ces masses non cristallisées, nous généraliserons le terme de verre en l'appliquant à ces masses quel que soit leur état physique.

Comme corps simples connus à l'état vitreux, on peut citer le soufre et le sélénium.

Comme oxydes, B_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , As_2O_5 .

A cette liste s'ajoutent les nombreux composés des oxydes précédents, des sels hydratés tels que $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, les sulfures d'arsenic et d'antimoine et des composés organiques (alcools, résines, sucres, glycérine, gels)

Il est d'usage, dans les solutions vitreuses à base d'oxydes de discerner deux sortes d'atomes.

Les atomes formateurs et les atomes modificateurs.

Les atomes formateurs "forment", par liaisons covalentes avec les atomes

.../

d'oxygène, la matrice vitreuse.

Les atomes modificateurs sont des atomes liés aux atomes d'oxygène par liaisons ioniques. Leur introduction "modifie" la matrice vitreuse.

ZACHARIASEN (1) a, le premier, précisé les conditions de formation des oxydes vitreux.

Il s'est basé sur le fait que l'énergie réticulaire d'un oxyde vitreux du type A_xO_y n'était probablement que de très peu supérieure à celle du cristal A_xO_y correspondant.

Cette hypothèse l'a conduit à envisager des modèles vitreux non périodiques tels que leur énergie réticulaire soit voisine du cristal correspondant.

Il a constaté que les cristaux du type :

- A_2O et AO ne pouvaient pas donner de modèle non périodique d'énergie voisine. Les oxydes de ce type ne donneront donc pas de verre.
- A_2O_3 ne donnaient un système vitreux que si les atomes d'oxygène formaient un triangle autour d'un atome formateur A.
- AO_2 et A_2O_5 que si les atomes d'oxygène formaient un tétraèdre autour de l'atome formateur A.
- A_2O_7 et AO_3 que si les atomes d'oxygène formaient des octaèdres autour de A.
- AO_4 que si les atomes d'oxygène formaient des cubes autour d'un atome formateur A.

.../

Comme il s'est révélé qu'on n'a jamais pu préparer des verres du type A_2O_7 , AO_3 ou AO_4 , ZACHARIASEN (1) en a déduit qu'il n'existait que les configurations triangulaire et tétraédrique. La coordinence des atomes formateurs de réseau vitreux doit être de trois ou quatre.

De plus, par analogie avec les structures d'oxyde cristallin du type A_xO_y , l'auteur a montré que :

- chaque atome d'oxygène devait être lié à deux atomes "formateurs" au plus. Ceci sous-entend qu'il peut y avoir des atomes d'oxygène qui n'assurent pas de liaison.
- les configurations triangulaire ou tétraédrique ayant pour sommets des atomes d'oxygène entourant un même atome formateur A n'avaient que des sommets communs. Elles n'ont ni arêtes ni faces communes. Le réseau vitreux sera donc lâche.

Les règles relatives à la coordination permettent d'expliquer que SiO_2 , GeO_2 mais aussi B_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_5 sont des oxydes susceptibles de former des verres.

Ces oxydes formateurs appartiennent aux colonnes III, IV, V de la classification périodique des éléments.

.../

II - GENERALITES SUR LES METHODES D'ETUDE ET LES RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIFS AUX VERRES.

Dans ce qui suit, nous considèrerons les verres
comme des systèmes en équilibre instable ou mé-
tastable.

Si le système vitreux ne contient qu'une seule
phase, nous le qualifierons d'homogène.

S'il contient plusieurs phases, nous le qualifie-
rons d'hétérogène.

.../

a) METHODES D'ETUDE DES VERRES HOMOGENES.

Les méthodes d'étude abordées ici conviennent pour la plupart des verres. Elles permettent d'en aborder la structure atomique c'est-à-dire de préciser l'arrangement des atomes.

En effet, tout atome dans un système, ne se comporte pas indépendamment de ses voisins. Il existe toujours des forces de liaison qui "arrangent" l'ensemble du système et qui font apparaître un certain ordre. Cet ordre peut être à grande distance dans les cristaux, à moyenne distance dans les métaux écrouis, et à petite distance dans les verres et les liquides (nul dans le gaz parfait mais ce gaz est fictif).

Dans les développements qui suivent, nous reprenons les notations de GUINIER (2).

Le degré d'ordre dans un système est défini par la probabilité $dP(x)$ de trouver un atome dans un volume élémentaire dv situé à la distance x d'un atome quelconque pris comme origine.

Si on considère un volume V contenant N atomes, on peut définir un volume moyen v_1 offert à chaque atome,

$$v_1 = V/N$$

.../

Dans le cas où le désordre est complet (gaz parfait), chaque volume v_1 contient effectivement un atome. Le nombre d'atomes présents dans le volume dv est donc dv/v_1 , d'où

$$dP(x) = dv/v_1$$

Dans les autres cas, il existe toujours un certain ordre que l'on caractérise par l'introduction d'une fonction de répartition $P(x)$ telle que :

$$dP(x) = (dv/v_1) \cdot P(x)$$

$P(x)$ rend compte de l'ordre c'est-à-dire de l'existence de forces de liaison. Ces considérations permettent de mieux comprendre les travaux qui ont été effectués sur les verres homogènes. Nous avons classé en trois parties les études bibliographiques relatives à ces verres :

- Etudes par diffusion des rayons X
- Etudes en rayonnement infrarouge
- Etudes par R.M.N.

.../

1°) Etudes par diffusion des rayons X des verres homogènes.

Ces études ont pour but principal de connaître la valeur du degré d'ordre dans les verres, c'est-à-dire de déterminer la fonction $P(x)$ précédemment décrite. La connaissance de cette fonction permet d'envisager des modèles de structure vitreuse.

La diffusion des rayons X nous donne, à partir de l'intensité expérimentale une fonction dite "fonction d'interférence" $J(s)$. Cette fonction est égale au rapport de l'intensité cohérente que diffuse effectivement l'échantillon et de l'intensité cohérente qu'il diffuserait s'il ne possédait aucun ordre (diffusion du gaz parfait).

Pour connaître la fonction de répartition $P(x)$, il est nécessaire d'explicitier $J(s)$ dans le cas d'un corps de volume V et de structure quelconque (2). On a :

$$J(s) = Z(s) * \left(\left| \sum (s) \right|^2 \right) / V \quad (1)$$

(* produit de convolution)

avec

- $s = 2 \sin \theta / \lambda$ (la diffusion fait un angle de 2θ
avec le faisceau, incident)

- $Z(s)$ est la transformée de FOURIER de $z(x)$ définie comme suit :

$$\begin{aligned} z(x) &= \mathcal{F}(x) + P(x)/v_1 \\ &= \mathcal{F}(x) + (P(x) - 1) / v_1 + 1/v_1 \end{aligned} \quad (2)$$

$z(x)$ est appelée la statistique globale d'arrangement.

.../

- $\delta(x)$, fonction de DIRAC telle que :

$$\begin{aligned} \delta(x) &= 0 && \text{pour } x \neq 0 \\ \delta(x) &= \infty && \text{pour } x = 0 \\ \int_V \delta(x) dv &= 1 \end{aligned}$$

- $\sum(s)$ est la transformée de FOURIER de $\mathcal{C}(x)$, fonction de forme de l'objet, égale à 1 à l'intérieur du volume V de l'objet, nulle ailleurs.

$J(s)$ est donc le produit de convolution d'un terme fonction de la structure de l'objet diffractant à savoir $Z(s)/V$ par un terme fonction de la texture $\left| \sum(s) \right|^2$.

En remplaçant dans (1) $Z(s)$ par sa valeur (2), on obtient :

$$J(s) = \frac{1}{V_{v_1}} \left| \sum(s) \right|^2 + \left(1 + \frac{1}{V_1} \int (P(x) - 1) \exp(-2\pi i s x) dv_x \right)$$

Le premier terme représente encore le facteur texture et le second le facteur structure. Cependant, pour des angles de diffusion petits (s petit) le terme de texture est une fonction pic et a donc une valeur considérable de telle sorte que le second terme (structure) est négligeable.

Dans ce cas

$$J(s) = \frac{1}{V_{v_1}} \left| \sum(s) \right|^2$$

Dire que s est voisin de zéro, c'est dire qu'on opère en diffusion centrale. Ce mode de diffusion renseignant uniquement sur la forme des objets est utilisé pour l'étude des verres hétérogènes ce qui sera envisagé dans le deuxième chapitre de la bibliographie.

Lorsque s est quelconque, les effets de texture et de structure coexistent.

.../

Dans le cas d'un cristal de dimension supérieure à $1000\overset{\circ}{\text{\AA}}$, le terme structure l'emporte sur le terme texture. Si le cristal est de dimension inférieure à $1000\overset{\circ}{\text{\AA}}$, la position des taches de diffraction permet de trouver sa structure et la forme de ces taches appelées "domaines" renseigne sur sa texture. C'est le cas par exemple de matériaux vitreux renforcés par de fines fibres de métaux purs ou d'oxydes.

.../

Dans le cas d'un verre homogène, en négligeant le premier terme, de texture, faible pour $\theta > 10^{-2} \text{rd}(\text{Cu K}\alpha)$, la valeur de $J(s)$ se résume à :

$$J(s) = 1 + \frac{1}{v_1} \int (P(x) - 1) \exp(-2i\pi sx) dv_x$$

Elle permet de connaître $P(x)$ par transformation de FOURIER,

$$P(x) = 1 + 2 \frac{v_1}{x} \int (J(s) - 1) \sin(2\pi sx) s ds$$

Dans les formules précédentes, la notation vectorielle habituelle a été remplacée par la notation radiale. Les verres étant isotropes, un vecteur peut être remplacé par sa longueur.

Explicitons maintenant $P(x)$.

Nous avons vu précédemment que $dP(x) = \frac{dv}{v_1} \cdot P(x)$ représente la probabilité de trouver un atome dans un volume élémentaire dv situé à la distance x d'un atome quelconque pris comme origine. Cette probabilité est donc égale au nombre d'atomes situés dans le volume dv et vaut :

$$\rho_a(x) dv, \text{ si } \rho_a(x) \text{ est la densité atomique.}$$

On a donc

$$\rho_a(x) dv = dv \cdot P(x) / v_1$$

Si on appelle ρ_o , la densité atomique moyenne de l'échantillon, on a $\rho_o = 1/v_1$

.../

puisque v_1 est le volume moyen occupé par un atome, d'où finalement :

$$P(x) = \frac{\rho_a(x)}{\rho_o}$$

et

$$\rho_a(x) = \rho_o + 2/x \int (J(s) - 1) \sin 2\pi s x s ds$$

Il est préférable de multiplier les deux membres par $4\pi x^2$, car la fonction $4\pi x^2 \rho_a(x)$ intégrée dans un intervalle dx est à la base du calcul de la coordonnée d'un atome. En effet :

$$\int 4\pi x^2 \cdot \rho_a(x) dx = \int \rho_a(x) dv_x = N$$

N est la coordonnée.

La formule générale permettant, à partir de l'intensité diffusée de trouver la densité atomique radiale est :

$$4\pi x^2 \cdot \rho_a(x) = 4\pi x^2 \cdot \rho_o + 8\pi x \cdot \int_s^{s_o} s(J(s) - 1) \sin 2\pi s x ds$$

Cette expression devient si on remplace s par $4\pi \sin \theta / \lambda$ au lieu de $2\sin \theta / \lambda$, suivant une notation anglo-saxonne,

$$4\pi x^2 \rho_a(x) = 4\pi x^2 \cdot \rho_o + 2x/\pi \cdot \int_s^{s_o} s(J(s) - 1) \sin s x ds \quad (3)$$

Le spectre X nous fournit $J(s)$ en fonction de s , dans un domaine angulaire variable suivant l'appareillage mais non infini. On intègre généralement jusqu'à la valeur maximale s_o de s .

.../

Puisque tous nos calculs ont été effectués dans l'hypothèse qu'il y avait un atome à l'origine de chaque vecteur x , les maxima de la fonction $4\pi x^2 \rho_a(x)$ correspondront à des vecteurs $\vec{x}$ aux extrémités desquels se situeront de fortes densités atomiques.

Ces distances x sont interprêtées comme étant des distances interatomiques. La formule (3) permet également, nous l'avons vu, de calculer la coordinence d'un atome.

Nous avons résumé, dans la page suivante, les principaux résultats acquis par cette méthode de calcul.

.../

Résultats :

La méthode précédente a permis d'établir une liste de distances inter-atomiques et de coordinences des atomes dans les verres usuels à savoir :

Pour le verre de silice pure (3),

Si-O	1,62 Å	°
O-O	2,65 Å	°
Si-Si	3,2 Å	°

Pour le verre d'anhydride borique pur (3),

B-O	1,39 Å	(1 ^{ers} voisins)
B-O	3,75 Å	(2 ^{èmes} voisins)
O-O	2,42 Å	°

La coordinence du silicium a été trouvée égale à quatre, celle du bore dans B_2O_3 pur, égale à trois.

D'autres verres ont été étudiés, notamment les systèmes SiO_2 , xNa_2O .

L'analyse de FOURIER montre que:

- les distances interatomiques Si-O, B-O, O-O, restent les mêmes que dans les oxydes formateurs purs, à condition que $x < 33\%$.
- que les distances Na-O et Na-Na dans ces deux sortes de verres ne varient pas de façon significative lors de l'addition progressive de Na_2O .

.../

- la coordinence de l'atome de bore passe progressivement de trois à quatre lors de l'addition de Na_2O .

Nous nous sommes astreints à ne parler que des verres à base de SiO_2 et de B_2O_3 car la majorité des travaux leur sont relatifs. Toutefois, de nombreux autres verres ont été étudiés par diffusion aux rayons X (4, 5, 6, 7, 8). L'emploi de la formule (3), adaptée par WARREN (9) aux verres polyatomiques, est général.

.../

2°) Etudes par rayonnements infrarouge des verres homogènes.

Le principal problème en spectroscopie infra-rouge reste la préparation des échantillons.

En effet, le coefficient d'extinction atteint l'unité pour les fortes bandes d'absorption si bien que la transparence est très faible. On doit donc opérer avec des échantillons très minces, de l'ordre du micron dans le domaine des bandes voisines de 10 microns.

Ces échantillons sont préparés par soufflage de bulles ou par étirage de fils, si les échantillons ne sont pas hygroscopiques. Autrement, on opère avec de fines poudres en suspension dans du nujol ou de l'hexachlorobutadiène, le tout étant maintenu entre deux pastilles de KBr. Cependant, cette technique doit être utilisée avec précaution car le profil des bandes d'absorption infra-rouge dépend de la taille des particules broyées et les pastilles de KBr contiennent toujours un peu d'eau. Pour plus de précision, il est nécessaire de faire de la spectroscopie par réflexion sur une surface polie mais on perd énormément en intensité.

PARSONS et M.E. MILBERG (10) ont effectué des études spectrales sur des verres de B_2O_3 à faible teneur en eau. Ils ont déduit de leurs résultats que chaque atome de bore est entouré de trois atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un triangle équilatéral. La présence d'eau se manifeste sous forme de liaison hydrogène entre atomes d'oxygène. Ces résultats sont en bon accord avec les études par rayons X. En fait, ils ont montré que la tétra-coordination du bore par l'oxygène, hypothèse admise par certains auteurs, se révélait erronée, dans le cas d'anhydride borique pur sans oxyde modificateur.

.../

N.F. BORELLI ET G.J.SU (11) ont repris ces études spectrales et ont cherché à retrouver par le calcul les fréquences expérimentales. Les résultats obtenus sont en assez bon accord pour certaines bandes seulement.

<u>Bandes observées cm-1</u>	<u>Bandes calculées</u>
717	664
655	575
504	527
463	477

A ces études conduites à la température ambiante, on doit ajouter les études faites à hautes températures (jusqu'à 1400°C (12)). l'échantillon est disposé dans un support de platine dans lequel on a ménagé des orifices convenables pour laisser passer les faisceaux infrarouges.

.../

3°) Etudes des verres homogènes par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

Ces études ont montré que l'anhydride borique vitreux se compose d'unités triangulaires planes.

Lors de l'addition d'un oxyde modificateur, certains des atomes de bore prennent une coordinence quatre.

L'oxyde modificateur était celui de Lithium, de plomb, ou de Sodium.

Dans ce paragraphe relatif aux verres homogènes, les études effectuées sont donc principalement des études structurales.

.../

b) METHODE D'ETUDE DES VERRES HETEROGENES.

L'homogénéité des verres précédemment étudiés est perturbée, lors d'un traitement thermique, par une séparation de phase qui se manifeste sous forme :

- de cristallisation
- de démixtion

1°) Cristallisation.

Dans le cas d'oxydes vitreux, cette cristallisation peut être le fait :

- soit de l'oxyde "formateur". C'est le cas du verre de silice qui se dévittrifie. Les tétraèdres SiO_4^{4-} qui, dans la structure vitreuse étaient liés d'une manière désordonnée, s'ordonnent parfaitement pour donner une phase cristallisée.

Cette dévittrification s'étudie aux rayons X. L'anneau de diffusion se résout progressivement en pics caractéristiques des produits de cristallisation.

- soit de l'oxyde "modificateur" . C'est le cas de TiO_2 , lors du recuit des émaux dans l'industrie.

Cette précipitation cristalline s'étudie par rayons X.

.../

On complète cette étude par des examens au microscope optique ou électronique suivant la grosseur des cristaux.

2°) Démixtion.

a) par nucléation et croissance.

Ce phénomène se manifeste par l'apparition de petites sphères visibles au microscope électronique (de 50 à 1000 Å de diamètre). Leur rayon évolue suivant la température et les temps de recuit. Leur composition reste la même lors de la croissance.

De plus, ces sphères, ont en général, une densité électronique assez différente de celle de la matrice dans laquelle elles baignent, et leur concentration dans la matrice vitreuse est faible (moins de 10% en général).

Ces remarques expliquent le fait qu'on utilise souvent la diffusion centrale aux petits angles pour étudier ces sphères de démixtion. Nous avons vu précédemment au cours des développements théoriques (2) que la fonction d'interférence $J(s)$ d'un corps de structure quelconque se composait d'un terme relatif à la texture de l'échantillon et d'un autre relatif à sa structure. C'est le premier terme qui prédomine dans la diffusion aux petits angles.

.../

On obtient :

$$J(s) = (|\sum(s)|^2) / V \cdot v_1$$

- $\sum(s)$ est la transformée de FOURIER de la fonction de forme $\mathcal{T}(x)$.
- V est le volume de l'échantillon.
- v_1 est le volume moyen occupé par un atome.

Comme en diffusion centrale (petits angles) les facteurs de diffusion (f) des atomes sont assimilables à leur nombre d'électrons Z , la fonction d'interférence $J(s) = I_N(s) / Nf^2$ devient $I_N(s) / N \cdot Z \cdot Z$.

$I_N(s)$, l'intensité cohérente diffusée par les N atomes de l'échantillon s'écrit donc

$$(N \cdot Z) / V \quad (Z / v_1) \quad (|\sum(s)|^2)$$

Si on appelle ρ la densité électronique moyenne de l'échantillon, on s'aperçoit que $N \cdot Z / V$ et Z / v_1 représentent précisément ρ . On a donc la relation pour un corps homogène avant démixtion :

$$I_N(s) = \rho^2 |\sum(s)|^2$$

Au cours de la démixtion cette relation devient :

$$I_N(s) = (\rho - \rho_o)^2 |\sum(s)|^2$$

ρ_o est la densité électronique de la matrice vitreuse.

ρ est la densité électronique des sphères de démixtion.

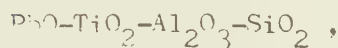
.../

En développant $\Sigma(s)$ en série suivant s qui est petit, on obtient :

$$I_N(s) = (\rho - \rho_0)^2 V^2 \exp(-4\pi^2 s^2 R^2 / 3)$$

On trace alors la droite $\log I_N(s)$ en fonction de s^2 . Sa pente fournit le rayon de giration R de la particule. Ce mode de calcul a été utilisé par ZARZYCKI (14) pour étudier la cinétique de démixtion du système B_2O_3 - PbO . L'ordre de grandeur des microsphères est 200 Å.

RUSSEL et BERGERON (15) ont étudié le système



les microsphères de démixtion sont aussi ici de l'ordre de 200 Å.

b) Démixtion spinodale.

- Rappel théorique.

La séparation en deux phases d'une solution vitreuse homogène à deux constituants s'effectue lorsque la dérivée première de l'enthalpie libre G par rapport aux concentrations des constituants est nulle. Nous avons représenté sur la figure 1 un dôme de démixtion. La courbe délimitant ce dôme est le lieu des points tels que :

$$\left(\frac{dG}{dc_j} \right)_{p, T=0}$$

.../

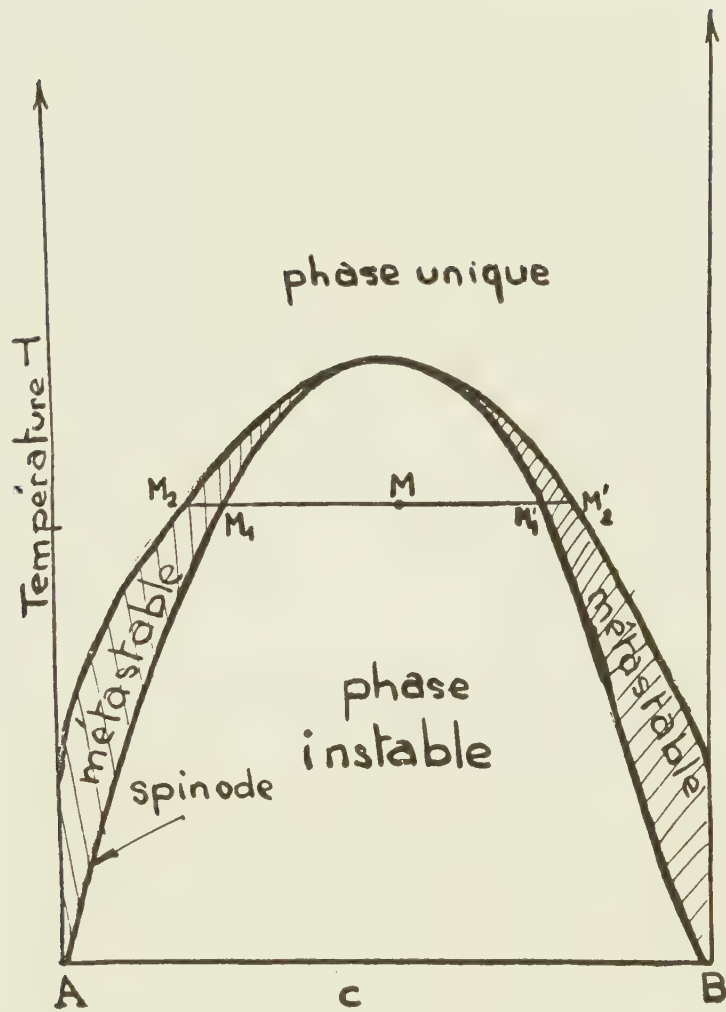


FIG.1 -Dôme de démixtion d'un système présentant le phénomène de "DEMIXTION SPINODALE"-

A la température T , tout mélange initialement homogène de composition globale représentée par un point M situé à l'intérieur du dôme de démixtion, se sépare en deux phases, par maintien à la température T , plus ou moins lentement dans le temps suivant la viscosité du milieu. Le mélange initialement homogène se sépare en deux phases : il est instable. Les solutions vitreuses, du fait de leur grande viscosité sont en général très longues à se séparer en deux phases. On peut ainsi saisir à volonté tous les stades intermédiaires du système en étudiant sa variation d'enthalpie libre G en fonction des constituants.

Nous avons vu le cas particulier $(dG/dc)_{p,T}=0$

Pour (dG/dc) positif ou négatif, il n'y a rien de particulier dans le système.

Il reste l'étude de la dérivée seconde qui est en somme une étude de la concavité de la courbe $G = f(c)$.

Gibbs a montré que si $(d^2G/dc^2)_{T,p} > 0$, le système est stable ou métastable.

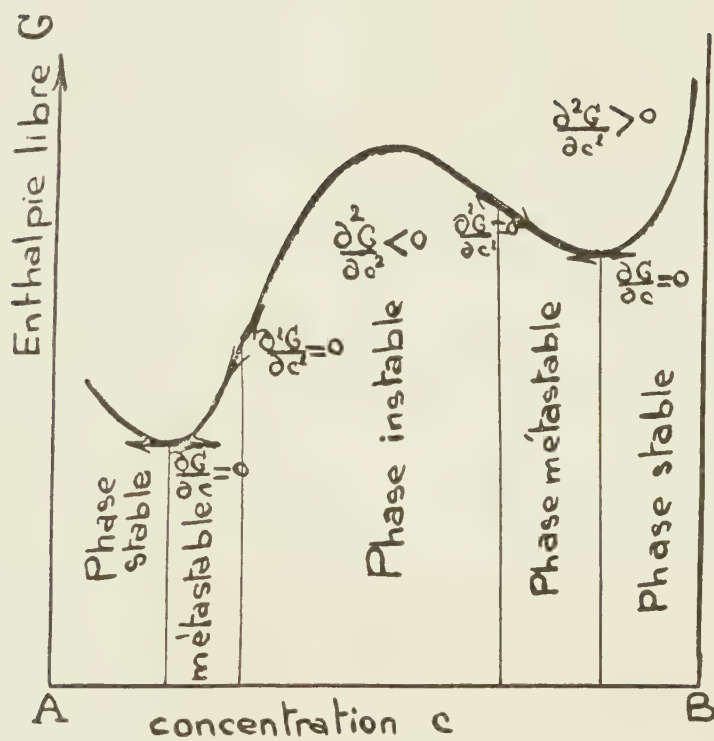
La fonction a donc sur la figure 2 sa courbure tournée vers les enthalpies libres croissantes. Si $(d^2G/dc^2)_{T,p} < 0$, le système est instable ; la courbure est tournée vers les enthalpies décroissantes. Il reste la valeur particulière, très importante dans le cas des solutions vitreuses à savoir :

$$(d^2G/dc^2)_{T,p}=0$$

C'est le cas où il y a point d'inflexion, c'est-à-dire changement de courbure de la courbe $G = f(c)$.

Ceci se traduit sur le diagramme de phase (T,c) , par l'apparition à l'intérieur du dôme de démixtion limité par $dG/dc = 0$ d'une autre courbe $(d^2G/dc^2) = 0$. Cette nouvelle courbe qui sépare l'instabilité de la

.../



Variation de l'enthalpie libre G d'une solution vitreuse au cours d'un phénomène de démixtion-

- FIG. 2 -

métastabilité est appelée "SPINODE". A l'intérieur du domaine délimité par $d^2G/dc^2 = 0$ (domaine de l'instabilité), la démixtion est dite "DEMIXTION SPINODALE". Cette démixtion s'oppose à la démixtion par nucléation puis croissance rencontrée dans le domaine de métastabilité (domaine hachuré sur la figure 1). Au cours de ce dernier phénomène les micro-sphères de démixtion ont une composition bien définie, soit celle correspondant au point M_2 , soit au point M_2' . Ces micro-sphères initiales croissent ensuite en gardant leur composition.

En revanche, lors de la démixtion spinodale, chaque volume élémentaire sujet à la démixtion peut posséder une composition quelconque entre les points M_1 et M_1' (M restant naturellement le point représentatif de la composition globale du système avant la démixtion).

Cet aspect se traduit sur une photographie prise au microscope électronique par des enchevêtrements qu'il est impossible d'interpréter par des mesures de taille moyenne (figure 4).

ZARZYCKI (30) a montré que néanmoins les fluctuations, bien qu'enchevêtrées, donnaient un anneau par diffusion centrale des rayons X. Au rayon de cet anneau (espace réciproque) cet auteur a fait correspondre une longueur Δ_m dans le réseau réel. Cette longueur correspond approximativement à des distances maxima reliant deux zones de même concentration dans l'échantillon. Cette longueur Δ_m est appelée longueur d'onde du réseau réel par CAHN (31) qui montre dans sa théorie que la démixtion peut être expliquée par un phénomène ondulatoire (Onde de concentration).

(Voir théorie de CAHN à la fin de ce chapitre).

.../

- Détermination expérimentale de la longueur d'onde Λ_m (espace réel).

• Indirectement

La détermination précise de Λ_m (espace objet) nécessite de passer dans l'espace image (réciproque).

L'idée première est de faire une diffusion électronique à l'endroit précis où l'on observe les fluctuations sur l'écran du microscope. Cependant, Λ_m étant de l'ordre de $100 \text{ \AA}$, l'expérience est rendue délicate du fait des modifications technologiques à apporter aux microscopes électroniques actuels (32) pour les enregistrements aux très faibles angles.

La difficulté a été surmontée par ZARZYCKI (32) en passant du réseau réel (figures de démixtion observées au microscope électronique) au réseau réciproque par transformée optique.

La méthode consiste à utiliser une photographie prise au microscope électronique, comme objet diffusant.

Les différences de concentration dans l'échantillon se traduisent sur la plaque photographique par des variations de noircissement. Ces variations de noircissement jouent en lumière visible le même rôle que les fluctuations de densité électronique vis-à-vis des rayons X.

La figure de diffusion s'avère être un anneau. Du diamètre de cet anneau, on déduit la longueur d'onde spinodale Λ_m après étalonnage à l'aide d'une mire étalon.

.../

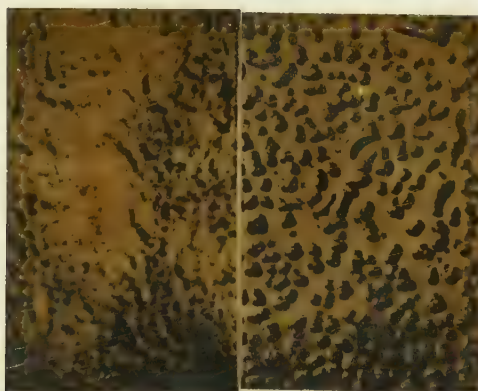


Fig.(3).Système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

A)-Verre à 11,6 moles % en Na_2O recuit à 800°C pendant 90 mn.

B)-Verre à 6,8 moles % en Na_2O recuit à 696°C pendant 18 h.
(photo obtenue au microscope électronique à l'aide de répliqués ombrés au platine).



fig.(4)-Réplique ombrée au platine d'une fracture de verre d'anhydride borique .x 12.000.

• Directement.

A la longueur d'onde de démixtion Δ_m il correspond dans l'espace réciproque $S = h = 4\pi \sin \theta / \lambda$. (S ou h suivant les auteurs).

Or on montre que :

$$\Delta_m = 2\pi / S = 2\pi / h$$

Il vient que $2\pi / \Delta_m = 4\pi \sin \theta / \lambda$ d'où la relation,

$$2. \Delta_m. \sin \theta = \lambda$$

Si on utilise le rayonnement X ($\lambda_{Cu} = 1,542 \text{ \AA}$), vu l'ordre de grandeur de $\Delta_m \# 100 \text{ \AA}$, la relation précédente montre qu'on doit opérer en diffusion centrale (faible angle de diffusion). Dans ce cas $\sin \theta \# \theta \# 0$ d'où,

$$2. \Delta_m. \theta = \lambda$$

Cette technique opératoire permet de suivre l'évolution des anneaux de diffusion X au cours d'un recuit c'est-à-dire la cinétique de la démixtion. On montre que cette cinétique s'écrit :

$$\log I(h, t) = \log(I(h, 0)) + 2R(h).t$$

- h est le vecteur de l'espace réciproque.
- I est l'intensité de diffusion.
- t est le temps.
- R(h) est appelé le facteur d'amplification.

.../

Le maximum de $R(h)$ pour $h = h_m = 2\pi/\Lambda_m$ fournit Λ_m .

Cette technique nécessite un appareillage très bien réglé. ZARZYCKI (30) et Al. ont réussi à déduire Λ_m en suivant la cinétique de la démixtion spinodale du système $PbO-SiO_2-Al_2O_3$ par diffusion centrale.

La valeur trouvée pour Λ_m est en accord avec celle obtenue par la technique de la transformée optique d'une image prise au microscope électronique.

- Théorie de CAHN sur la démixtion spinodale (31).

Cette théorie consiste à calculer la concentration (c) d'un élément en fonction d'une coordonnée radiale (r) et du temps de recuit (t). A partir de décompositions en séries de FOURIER cet auteur arrive à la formule :

$$c - c_o \neq \exp(R_m \cdot t) \sum_h A(h) \cos(h \cdot r) + B(h) \sin(h \cdot r)$$

c_o : concentration moyenne avant la démixtion.

Il suffit donc de faire cette sommation pour se donner une idée de l'aspect de la phase spinodale dans la démixtion d'un système car les agents chimiques de dissolution employés en microscopie électronique mettent précisément en relief les fluctuations de concentration.

C'est le rapprochement de ce que l'on voit au microscope (figure 3 et figure 4) et de ce que donne le calcul de cette somme qui a fait le succès de cette théorie (figure 5).

.../

c) STRUCTURE THEORIQUE DES VERRES.

Dans ce paragraphe, nous considèrerons comme susceptibles de donner une phase nouvelle des atomes dont on connaît déjà des composés de cristallisation ou de démixtion.

Toutes les investigations précédemment envisagées ont été menées dans le but d'opérer la jonction entre les deux grandes théories de l'état vitreux, à savoir la théorie du réseau désordonné "Random network" de ZACHARIASEN et la théorie des cristallites de LEBEDEV.

Ces deux théories ont été élaborées sur les bases suivantes :

- Lors du refroidissement, les propriétés physico-chimiques des verres varient brusquement dans un certain domaine, dit "domaine de transformation" qu'on admet à l'heure actuelle comme situé entre les températures de ramollissement et de transformation. Ces deux températures correspondent respectivement à des viscosités de $10^{7,6}$ et $10^{13,4}$ poises (16).

- L'élargissement de l'anneau principal, obtenu par diffusion des rayons X par un verre, n'est pas fonction du traitement thermique qui lui a été appliqué.

La première remarque incite à penser à la présence de petits cristaux nommés "cristallites" par LEBEDEV.

Selon ce dernier, ces "cristallites" auraient une taille de $7 \text{ \AA}^0$, valeur calculée d'après la formule de SCHERRER (17) relative à l'élargissement d'un anneau de diffusion X.

Le verre ne serait qu'un assemblage de ces cristallites.

.../

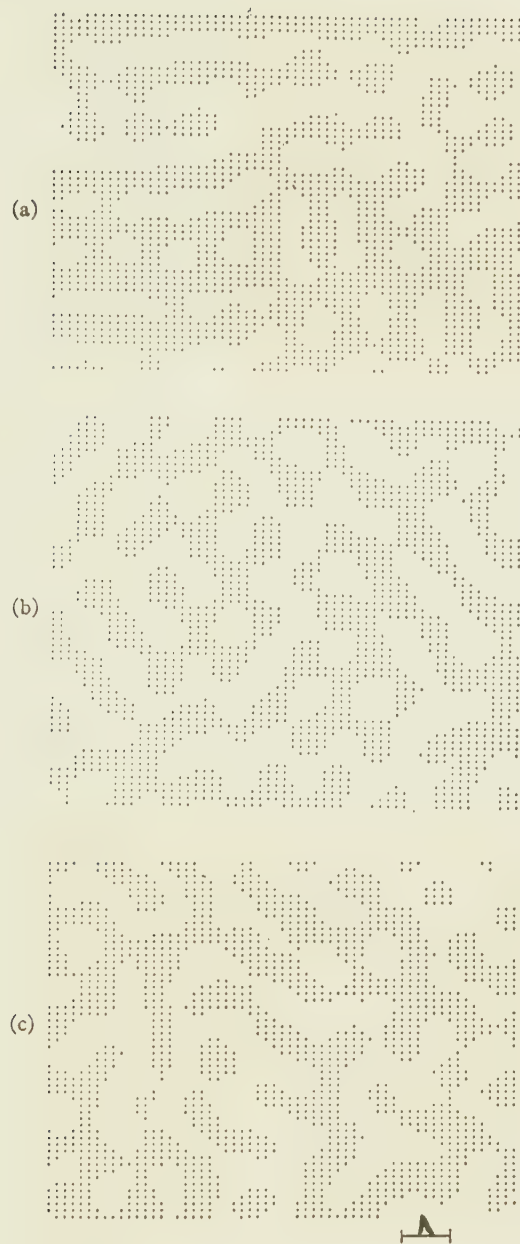


FIG. 2. Computed sections through the two-phase structure for 20, (b) 50, and (c) 100 random sine waves (50:50 volume fraction).

La seconde remarque incite à penser à la présence d'un réseau désordonné puisque l'élargissement d'un anneau de diffusion X permet de connaître la taille d'une particule (17) et que, suivant le traitement thermique, cette taille devrait être modifiée : c'est l'hypothèse "RANDOM NETWORK" de ZACHARIASEN (1) (figure 6).

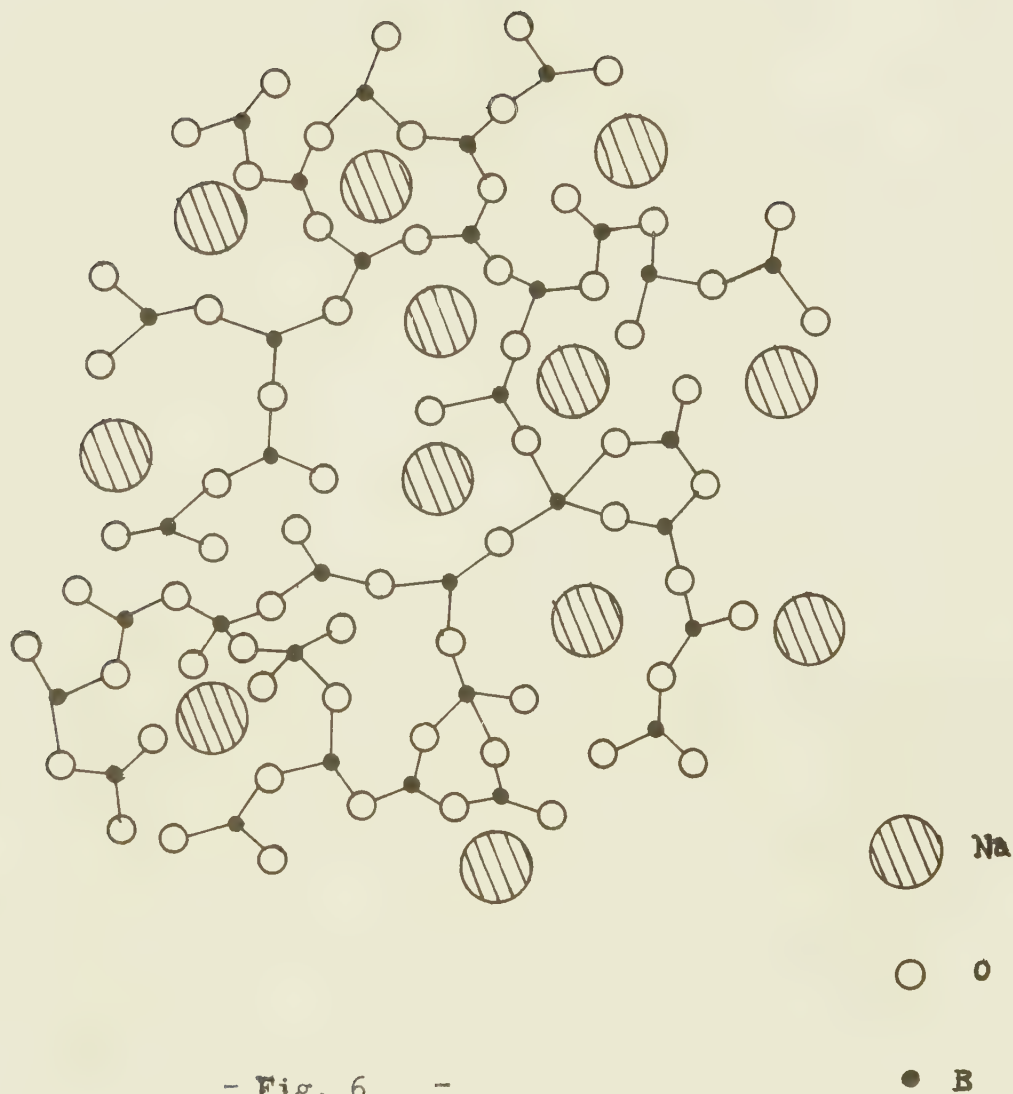
Depuis l'énoncé de ces deux hypothèses, de nouveaux faits expérimentaux ont montré :

- L'évolution par recuit de l'anneau de diffusion X de certains verres vers une forme plus aigüe et même vers un pic (18). Ces verres sont ceux que nous avons classés comme susceptibles de donner par refroidissement une nouvelle phase possédant un certain degré d'ordre. Les verres ne manifestant aucune tendance à donner des produits cristallisés (B_2O_3 pur) n'évoluent pas par recuit du point de vue de l'ordre.

- La superposition, dans le cas de verres pouvant donner une phase nouvelle par traitement thermique, de deux effets de diffusion X, l'un dû à une phase amorphe, l'autre dû à une phase cristalline. FINBAK (19), par exemple, a montré, en utilisant une méthode d'interprétation dite "d'addition" des courbes de densité électronique radiale obtenue par diffusion des rayons X, que le verre de formule $Na_2O, 2SiO_2$ se comporte comme le mélange Na_2SiO_3 cristallisé + SiO_2 vitreux.

- Que la position des maxima de ces courbes de densité radiale reste la même quand on fait varier la concentration de l'oxyde modificateur. Les distances interatomiques correspondant à ces maxima sont donc des constantes. Ce phénomène est particulièrement net dans le verre de B_2O_3 auquel on a ajouté des quantités croissantes de BaO (20). Le maximum représentant la distance Ba-Ba, non seulement reste fixe en position

.../



Modèle de réseau vitreux (B_2O_3, xNa_2O)
"Random Network" de ZACHARIASEN



mais s'affine vers un pic. Il y aurait donc formation d'amas de BaO plus ou moins cristallisé en suspension dans l'anhydride borique vitreux.

- C O N C L U S I O N -

Cette étude bibliographique a montré que les verres peuvent être classés suivant deux grandes catégories, selon que c'est la texture qui prime sur la structure ou vice-versa.

Dans les pages qui suivent, après une courte étude du système B_2O_3 - TiO_2 à $1200^\circ C$, nous avons étudié les solutions vitreuses non saturées, saturées et sursaturées d'oxyde de titane dans l'anhydride borique.

Ces solutions présentent l'avantage d'offrir cette dualité TEXTURE-STRUCTURE suivant leur saturation.

Lors de l'étude des solutions trempées non saturées et saturées, nous nous sommes étendus plutôt sur les problèmes de structure, alors qu'au cours de l'étude des solutions sursaturées, c'est l'aspect texture qui a davantage été envisagé.

.../

III - RESULTATS OBTENUS. CRITIQUE ET INTERPRETATION.

Dans ce qui suit, le terme de TREMPE doit être pris dans le sens de figeage à température ambiante d'un état stable à plus haute température. C'est une trempe structurale.

Celui de RECUIT est utilisé dans deux sens :

- les recuits effectués à 800°C suppriment la trempe précédente, alors que ceux effectués à 290°C sont uniquement destinés à rendre isotropes nos échantillons en supprimant les contraintes mécaniques nées de leur brusque refroidissement. Ce deuxième type de recuit ne supprime pas la "trempe".

.../

A) ETUDES PRELIMINAIRES

DU DIAGRAMME B_2O_3 - TiO_2 à 1200°C.

.../

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de la température et du temps de chauffage sur des mélanges de B_2O_3 et de TiO_2 ; Ces mélanges ont été chauffés à environ $1200^{\circ}C$ pendant des temps de chauffage variant de deux heures à seize heures. Nous nous sommes servi de la diffraction des rayons X pour cette étude générale car de cette manière, il est possible de suivre l'apparition ou la disparition de composés cristallins grâce à leurs raies X caractéristiques.

- Traitements thermiques.

Les produits de base, à savoir l'oxyde de titane KRONOS A (anatase) et l'anhydride borique fondu PROLABO, ont été introduits, après pesée, dans un micromalaxeur pendant vingt minutes. Le four utilisé était un four ERSCEM de 3,3 kw avec programmation de température. Les mélanges, bien homogénéisés, ont été placés dans un creuset de platine muni d'un couvercle du même métal.

Il nous a paru nécessaire de voir :

- dans quelle mesure les traitements thermiques préliminaires du matériau de départ, influent sur les pertes de masse de l'échantillon.
- s'il y a volatilisation de B_2O_3 en fonction du temps de chauffage à la température relativement élevée de $1200^{\circ}C$, température qui sera par la suite adoptée pour celle de traitement de nos échantillons.

.../

Les résultats concernant le premier point sont les suivants :

En partant d'acide borique fondu PROLABO, nous avons enregistré 2% de perte de masse dans le cas d'un mélange à 3,2% de TiO_2 chauffé de la température ambiante à 1200°C pendant 16 heures.

En partant d'un mélange de même composition que nous avons préalablement fondu à 800°C pendant 3 H. et chauffé ensuite à 1200°C pendant 16 H., nous avons enregistré une perte de masse de 0,3%. Ces résultats laissent à penser que les 2% de perte de masse sont dûs à l'élimination d'eau. Ceci est corroboré par le dosage de l'acide borique fondu "PROLABO" que nous avons effectué. D'après les dosages décrits à la suite de ce paragraphe, ce produit commercial contient bien 98% de B_2O_3 .

Par ailleurs, H. WALTON et C.K. ROSENBAUM (21) ont montré que B_2O_3 , chauffé au delà de 800°C, perd ses propriétés d'agent déshydratant. Nous pouvons donc considérer qu'après chauffage à 800°C pendant 3 heures, nous avions de l'anhydride borique pratiquement pur.

Abordons maintenant le second point. La tension de vapeur de B_2O_3 liquide est donnée par (22) :

$$\log_{10} P = \frac{87000}{4,575T} + 7,771 \quad P \text{ en Atm.}$$

Pour $T = 1200^\circ\text{C}$ soit 1473 °K, la formule donne $P = 10^{-5}$ Atm.

Elle est donc infime. Il ne peut pas se produire de vaporisation de B_2O_3 par chauffage. Seul l'entraînement mécanique de B_2O_3 par la vapeur d'eau peut être envisagé.

.../

Puisque nous partions d'un mélange à 3,2% en TiO_2 et 96,8% d'anhydride borique à 2% d'eau, il était nécessaire de corriger après chauffage la composition de départ. L'évacuation des 2% d'eau n'enrichit que de 0,1% en TiO_2 notre composition initiale qui passe donc de 3,2% à 3,3% en TiO_2 .

REMARQUE.

La réaction chimique entre deux composés étant facilitée par un bon contact entre eux, nous avons pensé mettre en présence TiO_2 et B_2O_3 en phase liquide en utilisant un solvant.

A cet effet, nous avons introduit du tétrachlorure de titane TiCl_4 , liquide fumigène puissant, et de l'anhydride borique dans de l'alcool éthylique. Un court brassage a permis d'obtenir une solution homogène et limpide. Après distillation de l'alcool éthylique, le mélange a été mis au four à 1200°C. Nous avons constaté une saturation en TiO_2 plus rapide qu'en opérant directement avec du TiO_2 commercial de type "KRONOS" (20 heures de chauffage à 1200°C contre 50 heures). (voir chapitre suivant)

Cependant nous n'avons pas continué d'utiliser ce mode opératoire, car la mise en solution alcoolique de TiCl_4 est délicate et doit être effectuée avec beaucoup de précaution.

(fumée très abondante et dissolution tumultueuse)

.../

- Dosage de B_2O_3 dans les échantillons.

Nous avons utilisé le mannitol qui, comme la glycérine donne un complexe avec l'acide borique formé par dissolution de l'anhydride vitreux dans l'eau. Cette complexation remplace l'acide orthoborique H_3BO_3 par un monoacide de $Pk = 4$. On dose ce monoacide avec de la soude en présence de phtaléine. (39)

- Dosage volumétrique du titane.

Nous ajoutions, lors de nos expériences, du TiO_2 dans beaucoup de B_2O_3 : nous avons donc à doser peu de TiO_2 dans une grande masse de B_2O_3 . Il fallait donc d'abord dissoudre B_2O_3 car autrement, on ne pouvait pas attaquer TiO_2 . On a dissous le verre dans de l'acide sulfurique dilué puis évaporé presque à sec. On a alors ajouté du sulfate neutre d'ammonium et de l'acide sulfurique 18 M, puis chauffé jusqu'à l'obtention de la couleur jaune caractéristique de l'ion titanique. Le dosage de cet ion effectué par réduction à l'état titaneux (ion violet) à l'aide de poudre d'aluminium puis dosage par l'ion ferrique (23).

On a pu de cette manière, connaissant la normalité de Fe^{3+} effectuer une mesure absolue. Cependant, il fallait bien connaître cette normalité. La précision du dosage est de 1% , en théorie. Nous n'avons jamais pu obtenir expérimentalement mieux que 2%.

Nous avons pu montrer dans des essais préliminaires qu'il vaut mieux étalonner Fe^{3+} avec une masse connue de TiO_2 pur (environ 100 mg) et se baser

.../

sur le fait que, dans les mêmes conditions expérimentales, les quantités de Fe^{3+} versées sont proportionnelles aux masses de TiO_2 dans les échantillons. Nous trouvons alors une précision expérimentale de 1%.

- Appareillage à rayons X.

Nous avons utilisé un diffractomètre C.G.R. qui peut être réglé soit en transmission soit en réflexion. (figures 7 et 8)

1°) Le montage en transmission convient pour des échantillons peu absorbants car, même pour un échantillon assez épais, il ne fournit pas de décalage notable de raies pour les angles de BRAGG inférieurs à 45° .

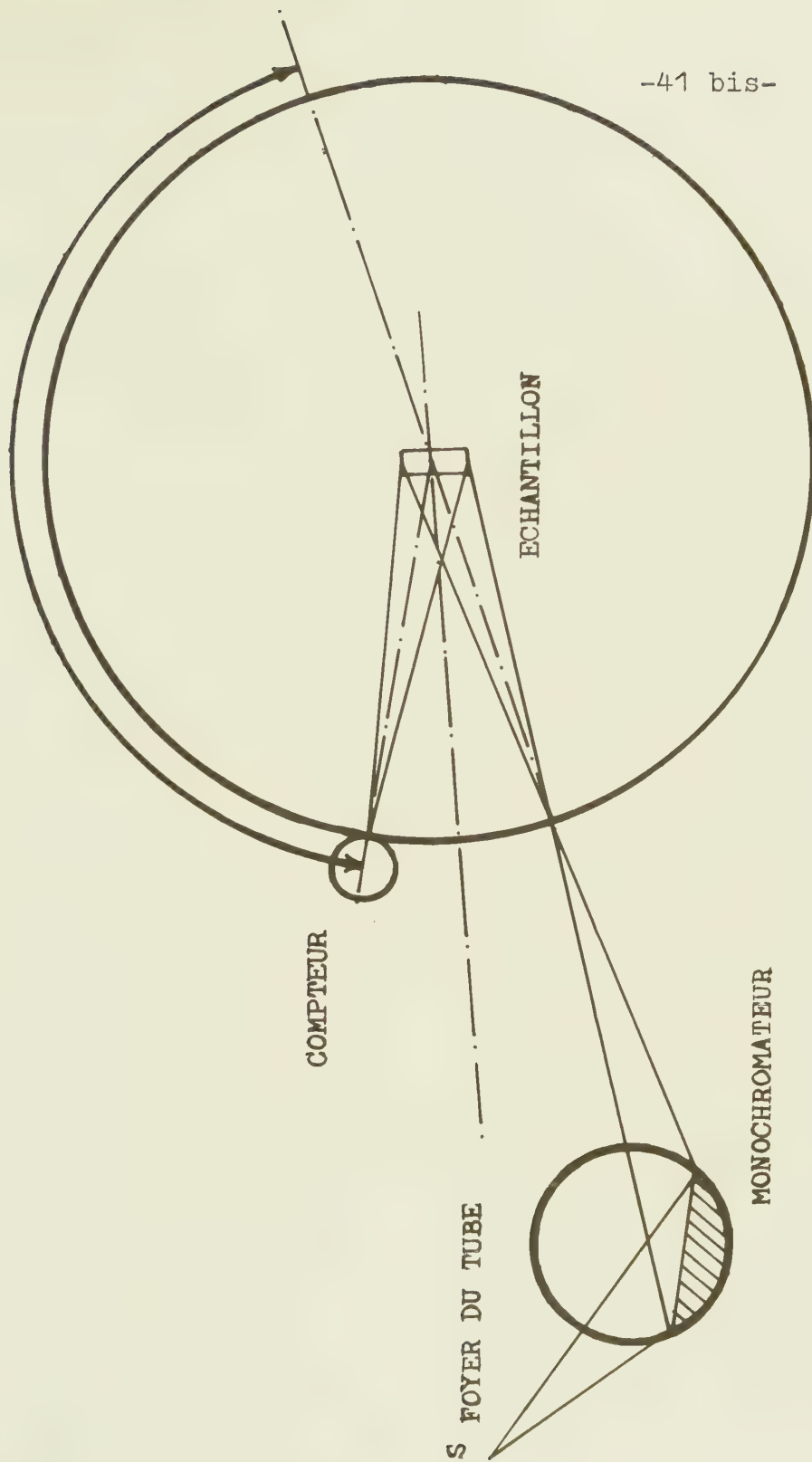
2°) Le montage en réflexion. Ce montage permet d'enregistrer des spectres jusqu'à des angles de BRAGG de 70° mais il faut que le trajet des rayons X à l'intérieur de l'échantillon soit considéré comme négligeable sous peine d'observer des décalages de raies. Il faut donc un échantillon suffisamment absorbant de manière à pouvoir assimiler le volume diffractant à un plan de référence.

Dans le cas de nos mélanges, l'absorption est relativement faible : c'est donc le montage en transmission qui convient le mieux, la radiation utilisée étant $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Pour préparer les échantillons dont nous voulions enregistrer le spectre X, nous avons opéré selon deux modes distincts, suivant que l'on pouvait effectuer des coulées ou non. Ces coulées n'ont été possibles que pour B_2O_3 pur et pour un échantillon correspondant à un mélange de départ de 96,8% en poids de B_2O_3 et 3,2% de TiO_2 .

.../

20



-41 bis-

- Fig.7 -

DIFFRACTOMETRE A COMPTEUR:MONTAGE PAR REFLEXION

Pour les proportions plus fortes de TiO_2 , il est impossible d'opérer une coulée en raison d'une viscosité accrue. Dans le premier cas, l'enregistrement des diagrammes de diffraction X a été fait sur des prélèvements de coulées après broyage. Autrement, nous avons pratiqué des extractions à l'aide d'une pointe de diamant, dans le creuset lui-même, après retour à température ambiante. La poudre ainsi obtenue a été placée entre deux feuilles de mylar légèrement graissées maintenues sur un support en araldite constitué de deux cuvettes vissées l'une dans l'autre et évidées en leur centre pour laisser passer le faisceau de rayons X. L'échantillon plan a été amené à tourner dans son propre plan au cours de l'enregistrement.

- Résultats et conclusions.

Nous avons rassemblé nos résultats dans un tableau (figure 9).

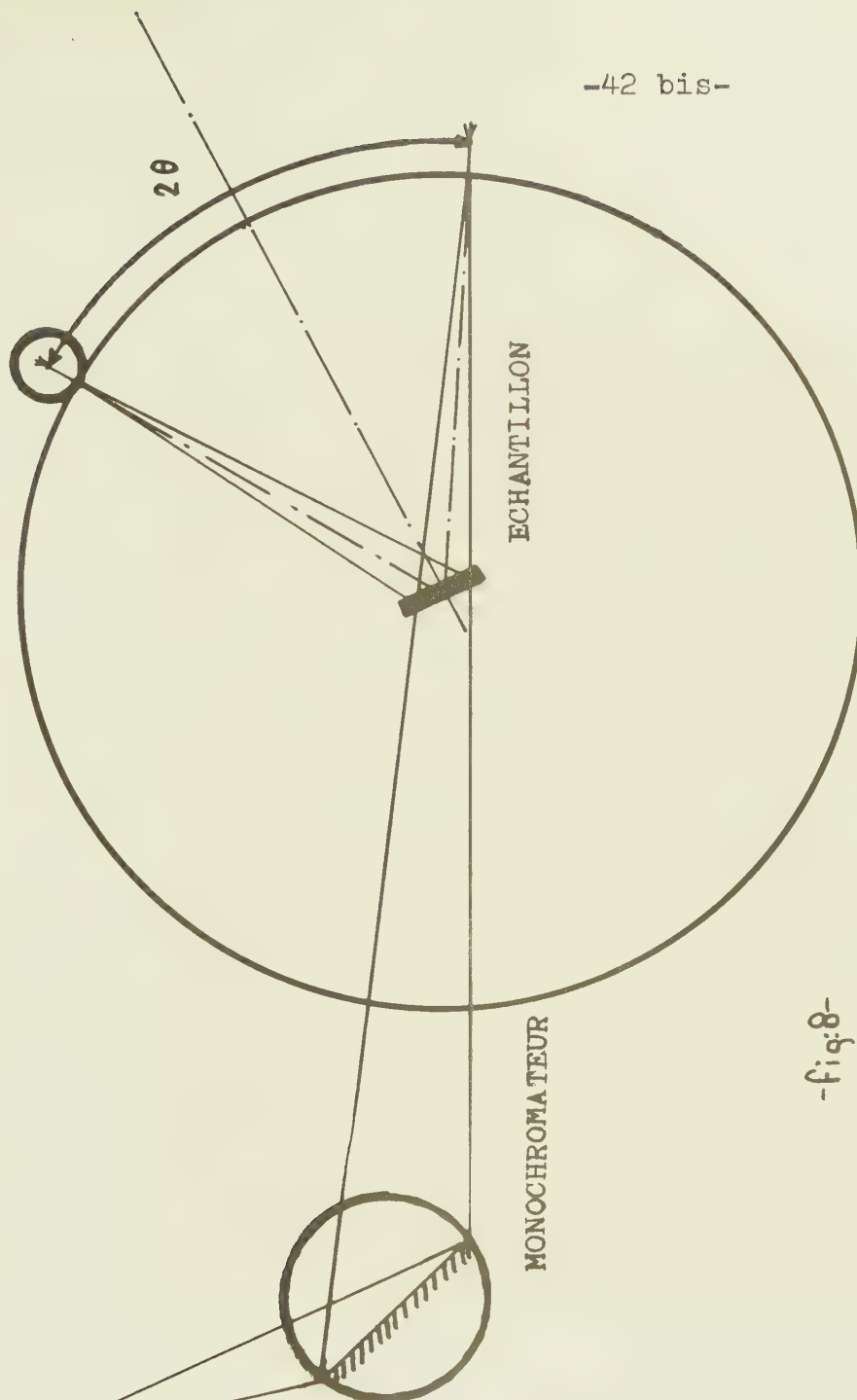
Dans les essais n°6 et n°7, l'échantillon initial était constitué par de l'oxyde de titane pur sous forme d'anatase, forme "basse température". L'essai n°7 montre que de laisser refroidir l'échantillon dans le four est équivalent à une trempe, puisque la forme haute température, à savoir le rutile, est maintenue à température ambiante. L'essai n°6 montre que l'inversion Anatase $\rightarrow$ Rutile n'est pas immédiate même à 1200°C . En effet, alors qu'un chauffage de 3 heures ne fournit que du rutile (essai n°7) un chauffage limité à $\frac{1}{4}$ d'heure n'en fournit qu'une faible proportion. Les essais suivants sont effectués sur des échantillons constitués par des mélanges de B_2O_3 et de TiO_2 .

.../

COMPTEUR PROPORTIONNEL

S

FOYER DU
TUBE



-42 bis-

-fig:8-

DIFFRACTOMETRE A COMPTEUR:MONTAGE PAR

TRANSMISSION.

Les essais 1 et 1 bis montrent que l'anatase peut exister à 1200°C et 1100°C, alors que la forme cristalline stable à ces températures généralement admise est le rutil. Cette anatase provient soit d'une partie de TiO_2 dissous qui a recristallisé sous cette forme lorsque la température d'inversion rutil $\rightarrow$ anatase a été atteinte (820°C) (24) au cours du refroidissement, soit d'une précipitation directe d'anatase à haute température. Cette dernière hypothèse se conformerait aux résultats obtenus par BEARD et FOSTER (25), à savoir que l'anatase peut exister à une température supérieure à 1100°C.

Le tableau de résultats montre également que, dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, il n'est apparu à aucun moment de composés binaires cristallisés entre TiO_2 et B_2O_3 .

Les essais I et I bis nous ont laissé entrevoir une certaine dissolution de TiO_2 dans B_2O_3 vitreux. En effet, lors de ces expériences, nous avons observé après un regroupement de TiO_2 non dissous au fond du creuset, une couche épaisse surnageante, transparente à l'oeil à 1100°C ou 1200°C. En refroidissant lentement cette couche transparente de 1200°C à la température ambiante, nous avons pu montrer par diffraction des rayons X la précipitation de TiO_2 .

Une étude approfondie de cette précipitation, à la vitesse de balayage du compteur de 10 minutes par degré donc très lente a montré qu'il n'y avait pas de décalage notable entre la raie située à $\theta = 13,72^\circ$ de notre échantillon vitreux et la raie principale du rutil étalon située à $\theta = 13,73^\circ$ (Figure 10 bis). Il n'y a donc pas à envisager de solution solide de B_2O_3 dans TiO_2 . La précipitation est donc du TiO_2 pur.

De plus, lors du refroidissement lent, la solution vitreuse initialement transparente devient blanc-nacré. Il y a donc corrélation entre cette

.../

Composition avant le chauffage.	Température maximum de chauffage	Temps de chauffage	Refroidissement	Diffraction observée
essai n°1 TiO_2 B_2O_3 3,2% 96,8%	1200°C	16h.	Coulée à 1200°C dans un moule à la température ambiante	Rutile et anatase + Verre
essai n°1 bis 3,2% 96,8%	1100°C	2h.	Coulée à 1100°C dans un moule à la température ambiante	Rutile et anatase + Verre
essai n°2 15% 85% (TiO_2 B_2O_3)	1100°C	2h.	Coulée à 1100°C dans un moule à la température ambiante	Rutile + Verre
essai n°3 22,2% 77,8% TiO_2 $4\text{B}_2\text{O}_3$	1250°C	3h.	Dans le four après arrêt du courant électrique.	Rutile + Verre
essai n°4 36% 64% TiO_2 $2\text{B}_2\text{O}_3$	1100°C	2h.	Le creuset est sorti du four à 1100°C et est laissé à refroidir dehors.	Rutile + Verre
essai n°5 69,5% 30,5% 2TiO_2 B_2O_3	1250°C	3h.	Le creuset est sorti du four à 1250°C et est laissé à refroidir dehors.	Rutile
essai n°6 TiO_2 100% Anatase pure	1200°C	1/4h.	Sortie du four à 1200°C et laissé à refroidir à la température ambiante.	Beaucoup d'anatase et peu de rutile
essai n°7 TiO_2 100% Anatase pure	1200°C	3h.	Le creuset est laissé à refroidir dans le four.	Rutile

coloration et la précipitation de TiO_2 .

Nous avons pu préparer par trempe à 1200°C des solutions saturées et des solutions non saturées. Ces solutions sont transparentes. Par recuit à 800°C des solutions saturées à 1200°C , nous avons obtenu des solutions sursaturées de couleur blanc-nacré. L'étude de toutes ces solutions fait l'objet des chapitres suivants. La figure 10 nous montre ces trois types de solutions.

.../

ZONE
BLANC-NACRE
NON TREMPEE

ZONE GRIS
JAUNATRE
(TiO_2 non
dissous)



LISERE
TRANSPARENT
(ZONE TREMPEE)

CREUSET A 3,2% EN TiO_2 (96,8% de B_2O_3) CHAUFFE A 1200°C PENDANT 16 h. ET REFROIDI A L'AIR AMBIANT.

-Fig.10-

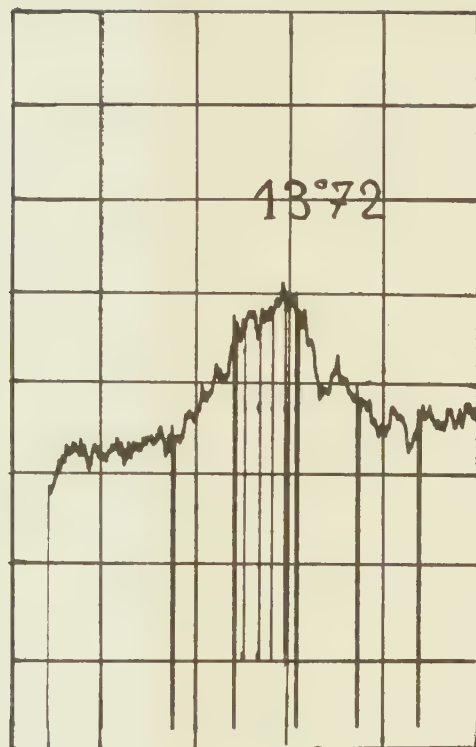
La zone blanc-nacré est une solution de TiO_2 dans B_2O_3 où TiO_2 a reprécipité par refroidissement (solution sursaturée.). Le liséré est une solution de TiO_2 trempée transparente (solution non saturée et solution saturée).

B) ETUDES DES SOLUTIONS TREMPÉES NON SATURÉES

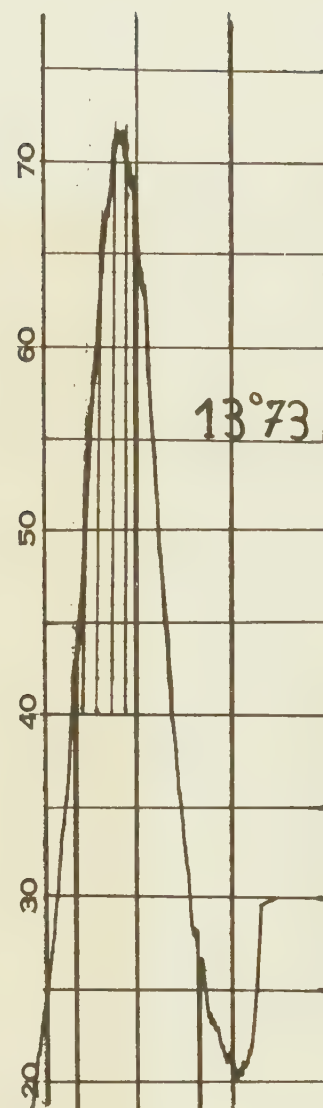
ET DES SOLUTIONS TREMPÉES SATURÉES A 1200°C

DE TiO_2 DANS B_2O_3 .

.../



RAIE DU RUTILE
DANS UNE SOLUTION
A 2,3% EN TiO_2 , SURSATU-
REE PAR REFROIDISSEMENT
LENT DE 1200°C A LA TEM-
PERATURE AMBIANTE.



RAIE TEMOIN
DU RUTILE PUR.

fig.10 bis

PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Un mélange initial à 3,2% en TiO_2 et 96,8% en B_2O_3 a été homogénéisé, avant chauffage, à l'aide d'un malaxeur mécanique dont on avait ôté les billes de corindon. (L'usure de ces billes par B_2O_3 introduisait des impuretés).

Ce mélange a été chauffé pendant une heure à 300° pour éliminer l'abondante mousse due au départ des traces d'eau toujours présentes dans B_2O_3 commercial, puis porté ensuite à 1200°C pendant 16 heures ou 50 heures. Ce mélange a laissé apparaître au fond du creuset de platine une couche de TiO_2 non dissous et en surface une solution transparente.

Le choix de ces deux temps de chauffage s'explique par le fait qu'il est impossible d'obtenir une solution transparente homogène avec moins de 16 heures de chauffage (la décantation s'effectue mal) et qu'à partir de 50 heures, il devient difficile, par trempe, de conserver la transparence des solutions. Des dosages ultérieurs ont montré qu'on atteint la saturation en TiO_2 .

Dans ce qui suit :

- les solutions extraites par décantation après 16 heures de chauffage à 1200°C ont constitué nos solutions non saturées à cette température.
- les solutions extraites par décantation après 50 heures de chauffage à 1200°C ont constitué nos solutions saturées à cette température.

.../

Ces solutions ont été coulées dans un moule métallique de diamètre 35 mm disposé sur une plaque d'aluminium pour accélérer le processus de trempe par absorption de la chaleur lors de la coulée. La pastille obtenue a été broyée dans un mortier d'agate puis refondue à 1200°C et trempée à nouveau. Nous avons obtenu de cette manière d'épaisses pastilles transparentes homogènes que, dès la coulée, nous avons recuites à 290°C pendant 5 heures. Le choix de cette température est expliqué plus bas dans le paragraphe relatif aux mesures de densité.

Le dispositif de recuit présenté par la figure 11 était constitué par un bécher de 400cc, rempli de glycérine et dans lequel était introduit un tube coudé en verre de diamètre 36 mm. Un deuxième tube à essai de diamètre 10 mm, contenant également de la glycérine servait de tube témoin. Nous avons considéré que si la glycérine bouillait dans le tube témoin, la température dans le fond du tube coudé était celle de la glycérine à ébullition c'est-à-dire 290°C.

Remarquons que la pastille n'a pas été mise en contact direct avec la glycérine car, à 290°C, l'anhydride borique réagit sur le trialcool qu'est la glycérine pour donner un ester. Cette réaction peut être mise à profit pour doser un mélange B_2O_3 , TiO_2 .

Après le recuit de 5 heures, la pastille a été extraite du tube coudé et mise dans un bécher de 100cc contenant de la glycérine à une température voisine de 100°C. Il était admis que lors de cette trempé (26) l'échantillon gardait pratiquement la densité qu'il avait à la température de 290°C.

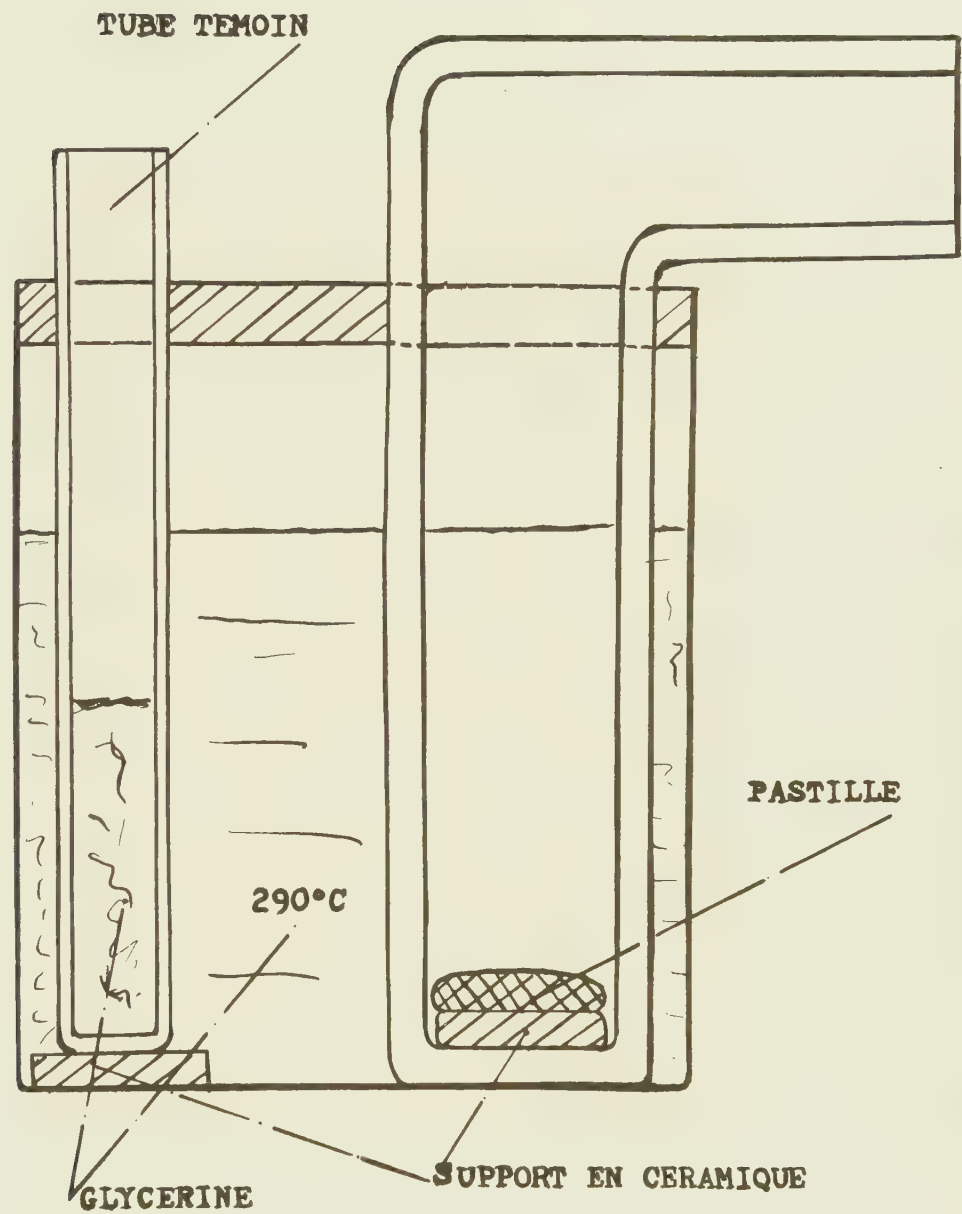
Nous avons placé ensuite la surface plane, de la pastille sur le fond du bécher de 100cc toujours plein de glycérine à 100°C et à l'aide d'un agitateur magnétique nous avons usiné la surface convexe de l'échantillon.

.../

Le barreau aimanté, de longueur voisine du diamètre du bécher, tournait à une vitesse de l'ordre de 300 tours par minute. Pour obtenir des pastilles d'épaisseur voisine de un millimètre, il suffisait, après avoir usiné de la manière précédente, jusqu'à 2 mm d'ajouter un liquide (tétrabromoéthane, bromoforme) plus dense que le verre constituant la pastille. Celle-ci flottait alors à la limite de séparation glycérine-tétrabromoéthane. La rotation du barreau aimanté entraînait celle de la pastille par déplacement du liquide d'immersion. Nous avons ainsi obtenu une rectification par dissolution. Les résultats sont satisfaisants car les pastilles présentaient deux faces bien planes et une épaisseur constante. Cette méthode peut être généralisée à d'autres verres en choisissant judicieusement l'agent de dissolution.

Lors de cette rectification parallèlement à la face plane de la pastille, on peut doser un élément chimique dans chaque couche successivement dissoute en associant, par exemple, au bécher un spectrophotomètre de flamme. En alimentant en régime continu le bécher en agent de dissolution, il est possible de faire une étude dynamique de la concentration d'un cation en fonction de l'épaisseur de la pastille.

.../



DISPOSITIF DE RECUIT -Fig. 11 -

CONSERVATION DES ECHANTILLONS.

Les pastilles ainsi préparées s'altèraient à l'air.

Nous avons effectué des mesures d'hygroscopicité à l'aide d'un dispositif constitué par une boîte cylindrique contenant de l'eau distillée de manière à saturer l'atmosphère durant tout le temps de l'expérience.

Les échantillons, à savoir des pastilles vitreuses préparées comme on vient de le préciser étaient disposées sur une feuille de mylar maintenue au-dessus du niveau d'eau. Le dispositif était ensuite mis dans un thermostat à 20°C après avoir été fermé au moyen d'un couvercle vissé. La tension de vapeur de l'eau à 20°C est d'environ 20 mm de mercure. Les résultats sont les suivants, pour une surface d'absorption identique c'est-à-dire pour des pastilles ayant même diamètre et même épaisseur et pour une durée de 24 H,

- 2,9% de gain de poids pour la solution saturée à 1200°C en TiO_2 .

- 4,1% pour l'anhydride borique pur.

Il apparait donc que le fait de saturer B_2O_3 en TiO_2 diminue son hygroscopicité de 1,2%. Néanmoins, il était nécessaire quand même de protéger nos échantillons. Nous les avons conservé dans un récipient clos plein de XYLENE. Il s'est avéré que ce liquide organique conservait bien nos échantillons.

.../

DOSAGE DU TITANE.

a) à la micro-sonde

Nous avons effectué ces dosages sur des pastilles dont nous avons mentionné la préparation et les recuits dans le paragraphe "préparation des échantillons".

A partir de ces pastilles, on a découpé des parallélipipèdes de dimension voisine de $3 \times 6 \times 9 \text{ mm}^3$, que l'on a ensuite rectifiés. Après obtention d'un bon état de surface, l'échantillon a été disposé dans une cloche à vide où l'on a fait évaporer de l'aluminium. Le dépôt de ce métal sur la surface à analyser sert à l'évacuation des charges électriques qui apparaissent lors du bombardement électronique.

Les essais, effectués au C.N.E.T. , ont été limités au dosage de la solution saturée.

Résultats.

Nous avons trouvé 0,7% en poids en titane c'est-à-dire 1,2% en TiO_2 . Cette valeur a été obtenue en comparant l'émission X du titane de nos échantillons et celle d'une barre étalon de titane pur.

Ainsi nous avons comparé deux échantillons de concentrations très différentes. Or nous savons qu'il n'y a pas proportionnalité entre l'émission X (nombre de coups) et la concentration d'un élément. L'erreur commise était de ce fait importante. Pour obtenir une meilleure précision, nous avons recommencé nos mesures en utilisant un appareil de fluorescence X.

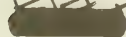
.../

-FIG :12-

SOURCE DE RAYONS X



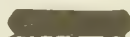
ECHANTILLON



COLLIMATEUR



CRISTAL
ANALYSEUR



COMPTEUR



MONTAGE EN FLUORESCENCE

Cependant, le dosage par micro-sonde nous a donné un premier ordre de grandeur de la solubilité de TiO_2 dans B_2O_3 . Cet ordre de grandeur a été utilisé pour préparer nos étalons en fluorescence.

b) par fluorescence X.

Le porte-échantillon de l'appareil utilisé étant d'un diamètre légèrement supérieur à celui de nos pastilles, nous avons pu les employer directement. La méthode consiste à ioniser les couches internes de l'atome de titane en irradiant l'échantillon avec un rayonnement X de longueur d'onde appropriée. La réorganisation de la configuration électronique de l'atome s'effectue par émission de raies X caractéristiques de l'élément considéré. C'est le phénomène de fluorescence. (figure 12)

Choix du rayonnement primaire d'excitation.

Nous ne nous sommes occupés que de la discontinuité K du titane pour laquelle $\lambda = 2,497 \text{ \AA}$. La discontinuité LIII située à $27,37 \text{ \AA}$ nécessite des longueurs d'onde excitatrices trop grandes.

Sur la courbe représentant le coefficient d'absorption massique du titane en fonction de la longueur d'onde excitatrice λ (figure 13), nous voyons que le maximum se situe sur la discontinuité K c'est-à-dire pour $\lambda = 2,497 \text{ \AA}$. Cette valeur représente la longueur d'onde idéale pour obtenir le maximum de fluorescence. Or pour disposer de longueurs d'onde bien définies, on fait appel au spectre de raies caractéristiques de certains métaux.

.../

Il n'y a pas d'élément chimique ayant une raie $K\alpha$ ou $L\alpha$ de 2, 497 Å. Les valeurs les plus proches sont $K\alpha V = 2,503$ Å et $K\alpha Cr = 2,289$ Å. La radiation $K\alpha V$ ne peut convenir car sa longueur d'onde est supérieure à la discontinuité K du titane donc n'est pas suffisamment énergétique pour ioniser les atomes de titane. Ce fait se traduit sur la courbe de la figure 13 par une absorption très faible, de l'ordre de $72 \text{ cm}^2/\text{g}$. Il reste $K\alpha Cr$ pour laquelle $\mu = 573 \text{ cm}^2/\text{g}$. Nous avons donc pris $K\alpha Cr$ comme rayonnement primaire d'excitation de la discontinuité K du titane.

Choix du cristal analyseur du rayonnement de fluorescence du titane.

Le rendement d'un cristal analyseur est maximum pour une raie $K\alpha$ donnée quand les distances interréticulaires utilisées du cristal sont voisines de la longueur d'onde $K\alpha$ à analyser. Comme les raies $k\alpha$ d'émission des éléments de la table périodique augmentent quand les numéros atomiques Z diminuent, il faut des cristaux à grandes distances réticulaires pour les éléments légers. Nous disposons de trois cristaux analyseurs.

Dans l'ordre croissant de leur distance inter-réticulaire, nous avons :

- LiF cristal de fluorure de lithium ($2d = 4,02$ Å)
- P.E. pentaérythritol ($2d = 8,76$ Å)
- A.D.P. phosphate diammonique ($2d = 10,64$ Å)

On limite leur emploi :

- Pour LiF au calcium et aux éléments plus lourds dont le titane.

.../

- P.E. à Al et K
- A.D.P. Na et Mg

Choix du compteur.

Nous disposions d'un compteur proportionnel et d'un compteur à scintillation. Le compteur à scintillation présente de nombreux avantages notamment un taux de comptage élevé.

Malheureusement dès qu'on aborde le dosage d'éléments moyens et légers, le bruit de fond devient très grand, c'est le cas du titane. Nous avons utilisé pour doser cet élément le compteur proportionnel d'autant que son rendement est bon pour Z voisin de 20 (Ti = 22).

Choix de la puissance.

Les taux de comptage maximum des compteurs proportionnels et à scintillation sont de 50 000 et 100 000 coups par seconde. Pour un échantillon de titane pur, ces taux sont atteints pour une puissance approximative de 700 watts. Comme nous opérons avec des concentrations de l'ordre de 2% en TiO_2 , nous avons employé la puissance maximale c'est-à-dire 1600 watts.

.../

Choix de la tension accélératrice appliquée à l'anticathode d'émission primaire.

Nous avons choisi la raie K_{α} du chrome comme rayonnement primaire d'excitation de la fluorescence du titane. Pour produire cette radiation, on ionise par bombardement d'électrons les atomes de chrome de l'anticathode. La tension accélératrice V minimale est telle que :

$$V = \frac{hc}{(\lambda_{K_{\alpha}Cr})e} \neq 5900 \text{ volts.}$$

- . h : constante de PLANCK ($6,62.10^{-34} \text{ j.s}$)
- . c : vitesse de la lumière (3.10^8 m.s^{-1})
- . $\lambda_{K_{\alpha}Cr}$: longueur d'onde d'émission K_{α} du chrome ($2,289 \text{ \AA}$)
- . e : charge de l'électron ($1,6.10^{-19} \text{ C}$).

Pour faire ressortir la raie K_{α} du chrome sur le fond continu, nous avons utilisé une tension accélératrice de 40 000 volts c'est-à-dire environ sept fois la tension minimale. La puissance maximale supportable par le tube étant de 1600 watts, nous avons fait débiter 40mA.

Choix de la méthode d'étalonnage.

En fluorescence X, il existe deux méthodes d'étalonnage qui consistent à faire une comparaison avec :

- un étalon externe
- un étalon interne.

.../

1°) Comparaison avec un étalon externe.

On fabrique des échantillons de composition parfaitement connue. La méthode revient à comparer l'intensité de fluorescence d'une raie donnée, dans l'échantillon à doser et dans les étalons témoins.

2°) Comparaison avec un étalon interne.

Cet étalon est un élément chimique de numéro atomique voisin de l'élément à doser. Il a donc une série de raies de fluorescence qui n'est pas trop décalée par rapport à celle de l'élément à doser. On peut par exemple, comparer les intensités c'est-à-dire les nombres de coups par seconde correspondant aux raies $K\alpha$ des deux éléments.

La méthode consiste à introduire l'élément de comparaison en proportion constante et parfaitement définie dans une série d'échantillons contenant l'élément à doser en composition variable et connue.

On trace alors une courbe d'étalonnage en portant en abscisses la concentration de l'élément à doser et en ordonnées le rapport des intensités des raies $K\alpha$ de l'élément à doser et de l'élément pris comme étalon interne.

Pour doser un mélange inconnu, on ajoute d'abord l'étalon interne dans la poudre à analyser dans la proportion utilisée pour la construction de la courbe d'étalonnage. On compare alors le rayonnement de l'étalon interne et celui de l'élément à doser. On se reporte ensuite à la courbe d'étalonnage pour connaître la concentration inconnue.

Nous devons remarquer que le rayonnement primaire doit exciter la fluorescence des deux éléments considérés. Ceci entraîne que le numéro atomique

.../

de l'élément fournissant le rayonnement primaire d'excitation soit supérieur au moins de deux unités aux numéros atomiques des deux éléments excités.

La méthode de dosage au moyen d'un étalon interne est d'un emploi plus difficile que celle de l'étalon externe mais elle offre le gros avantage de supprimer l'influence de la dérive de l'appareil.

Nous avons choisi pour nos dosages la méthode de l'étalon externe car il était difficile d'obtenir un échantillon homogène ^{en} ajoutant un étalon interne dans un produit mal aisé à broyer.

Fabrication des pastilles étalons.

Nous avons comprimé sous 20 kg.cm^{-2} des mélanges pesés au mg près, après addition de collodion comme liant. L'influence de la pression de pastillage était négligeable. En effet, si dans le cylindre de section s de la presse, nous introduisons une masse m de volume V et que nous comprimons, il se forme une pastille d'épaisseur x et de masse volumique ρ

$$\rho = \frac{m}{xs}$$

Le produit $x\rho = \frac{m}{xs}$ est constant.

Or c'est le produit $\rho \cdot x$ qui intervient en fluorescence car $I = I_0 e^{-\mu \rho x}$.

Si ρx est constant, I/I_0 est constant et la pression de pastillage n'influe pas.

.../

Résultats.

Nous connaissions déjà grâce à des mesures précédentes effectuées à la micro-sonde l'ordre de grandeur de la concentration en oxyde de titane ~~#~~1,5%. Des échantillons de concentrations voisines de cette valeur ont permis de tracer la courbe d'étalonnage.

Les mesures d'intensité mentionnées sur la courbe ont été obtenues par différence entre le nombre de coups pour la raie K_{α} du titane et le nombre de coups à 1° de part et d'autre de cette raie. Le fond continu a été ainsi éliminé.

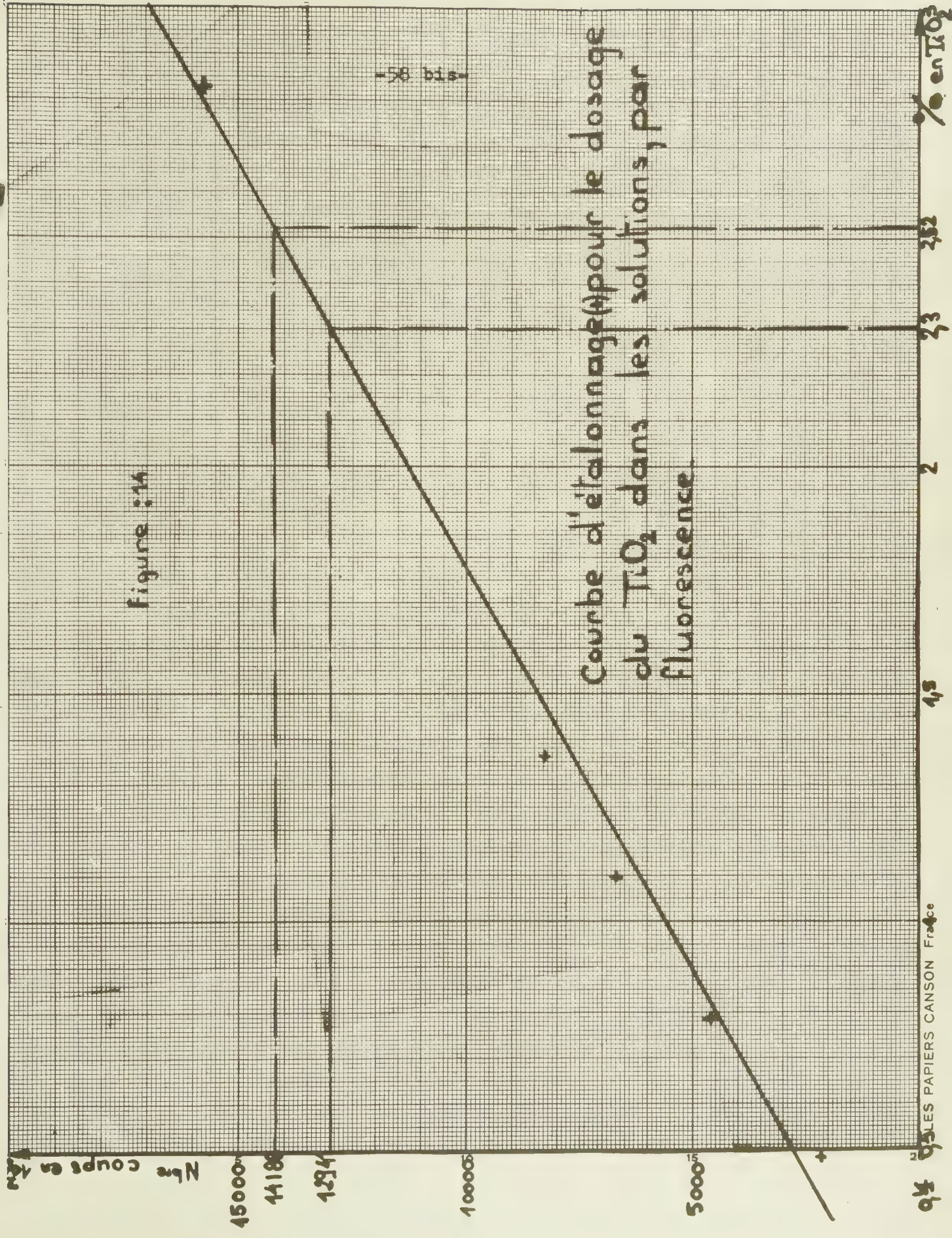
Nous avons trouvé 14 188 et 12 941 coups respectivement pour les solutions à 16 H. et 50 H. . Par report sur la courbe d'étalonnage (figure 14) nous trouvons 2,3 et 2,5% de TiO_2 . (35)

Remarques.

Les échantillons et les étalons n'avaient pas la même granulométrie. En effet, les étalons étaient des poudres et les échantillons à doser, des pastilles de verre.

Il est certain que la différence de granulométrie influe. Cependant, le porte-échantillon tournait sur lui-même ce qui a atténué énormément cet effet.

.../



Précision des résultats.

Si ΔN est la fluctuation du nombre de coups au cours d'une série de mesures sur un même échantillon, l'erreur sur la concentration est

$$\Delta c = \frac{\Delta N}{\text{tg } \alpha}$$

. $\text{tg } \alpha$ est la pente de la courbe d'étalonnage.

Nous avons trouvé ΔN égal environ à 100 coups,

$$\text{tg } \alpha = \frac{16\,000}{0,028} \approx 5.10^5$$

$$\Delta c = \frac{100}{5.10^5} = 2.10^{-4}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{2.10^{-4}}{0,02} = 1.10^{-2} = 1\%$$

.../

MESURE DE DENSITE.

Lors de premières mesures effectuées par la méthode d'Archimède sur des échantillons obtenus en brisant une pastille de B_2O_3 pur coulée sur une plaque d'aluminium, nous avons trouvé, selon le prélèvement choisi une série de valeurs pour densité de B_2O_3 vitreux. Ces valeurs étaient non seulement différentes entre elles mais systématiquement inférieures à celle mentionnée dans le Handbook de LANGE (33) (environ 1,78 contre 1,85). Ceci prouve qu'une pastille préparée par coulée à 1200°C sur plaque d'aluminium n'a pas même densité en tout point.

Cette anisotropie est due au fait que lorsque la surface externe de l'échantillon, lors de la trempe voit sa température s'abaisser de T_i à T_f , la couche externe de l'échantillon se contracte de dv_1 . Si le coeur et les couches externes se rétractaient d'une même quantité dv , il n'y aurait pas de tension interne par coulée sur plaque d'aluminium et nous obtiendrions ainsi un échantillon de même densité en tout point. En fait, le coeur ne se rétracte que de $dv_2 < dv_1$ car, lorsqu'il se rétracte, les couches externes sont déjà très visqueuses et il n'y a pas glissement des différentes couches l'une sur l'autre. Il s'établit alors un équilibre élastique dans la masse de l'échantillon.

Comme la densité (d) d'un solide V n'a de sens que si chaque élément dv de ce solide a cette même densité (d), nous devons, avant toute mesure, rendre nos échantillons homogènes c'est-à-dire détruire les tensions en permettant le glissement des couches dans la masse de l'échantillon.

Pour cela, il suffit de diminuer la viscosité par un recuit à la température T . Nous avons choisi comme température de recuit la température

.../

d'ébullition de la glycérine (290°C) car elle est intermédiaire entre 350°C et 203°C, températures qui définissent le domaine de transformation du verre d'anhydride borique. Ce domaine est limité par les températures T_{ra} de ramollissement et T_r de transformation. Ces deux températures correspondent respectivement à des viscosités de $10^{7,6}$ et $10^{13,4}$ poises (16). Rappelons qu'un solide d'après CONDON (27) est défini à partir d'une viscosité de $10^{14,6}$ poises.

A 290°C, la viscosité de B_2O_3 vitreux est d'environ $10^{10,4}$ poises (figure 15), c'est-à-dire que B_2O_3 vitreux est, à cette température, 1000 fois plus fluide qu'à T_t et 1000 fois plus visqueux qu'à T_{ra} . De ce fait, cette température de recuit permet d'obtenir une viscosité suffisamment faible pour obtenir un relâchement des tensions dans un temps non infiniment long, et suffisamment grande pour faire une trempe après recuit à cette température de 290°C.

Nous avons vérifié après ce recuit, l'homogénéité de nos échantillons par examen au microscope polarisant. Cet examen a permis de suivre la disparition des teintes irisées caractéristiques des tensions internes.

Pour nos mesures de densité, nous avons utilisé la méthode par flottation plus précise que celle d'Archimède, précédemment utilisée. Les pastilles, préparées et recuites comme nous l'avons déjà expliqué, ont été mises dans un récipient hermétique contenant un mélange homogène de xylène et de tétrabromoéthane de densité ajustable à celle de l'échantillon immergé par addition de l'un ou l'autre des constituants.

L'ensemble a été mis dans un thermostat réglé à 20°C.

Nous avons considéré que l'échantillon avait même densité à 20°C que le liquide d'immersion si, la pastille flottait à 19,5°C et stagnait à

.../

Fig:15

$\log_{10} \eta$ en poises

$\log_{10} \eta$ en poises

Viscosité en fonction de la température
de B_2O_3 pur

d'après le regroupement des résultats
publiés par (28) et (29)

100

100

5

5

1

1

1000

900

800

700

600

500

400

300

200

Température en Celsius

domaine
de
Transformation

Transformation

LES PAPIERS CANSON France

20,5°C au fond du récipient. Après avoir réalisé l'égalité des densités, nous avons rempli un picnomètre du liquide d'immersion.

Ce picnomètre était placé dans un boîtier étanche plombé et l'ensemble laissé une heure dans le thermostat à 20°C. Nous avons ajusté au trait de jauge et pesé l'ensemble. Nos densités ont été prises par rapport à l'eau à 20°C. Nous avons fait trois séries de mesures en fonction du temps de recuit :

- sur un échantillon d'anhydride borique pur (traité 16 heures à 1200°C).
- sur la solution non saturée à 1200°C à 2,3% en TiO_2 .
- sur la solution saturée à 1200°C à 2,5% en TiO_2 .

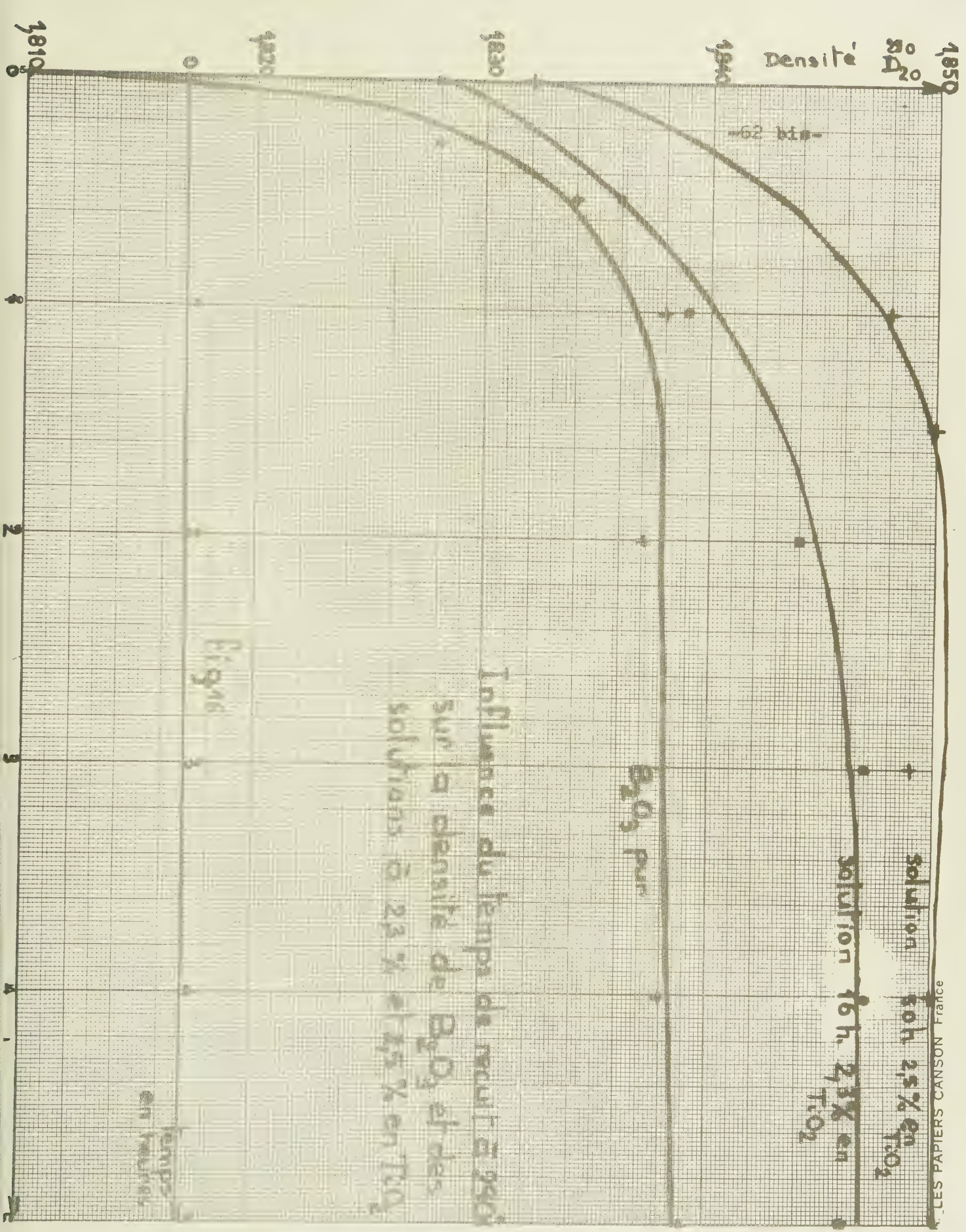
Les résultats sont regroupés sur la figure 16. Nous voyons d'abord que le recuit a une influence considérable sur la densité moyenne d'un échantillon. La densité proprement dite d'un échantillon non recuit n'a guère de sens en raison de son hétérogénéité.

En effet, les variations relatives de densité sont de :

- 1,5% pour l'anhydride borique pur.
- 1% pour la solution non saturée à 1200°C à 2,3% en TiO_2 .
- 0,9% pour la solution saturée à 1200°C à 2,5% en TiO_2 .

Ces variations représentent l'effet de cinq heures de recuit à 290°C. La viscosité sans doute plus grande des solutions en comparaison de celle de l'anhydride pur expliquerait que l'effet de recuit soit moindre sur les solutions.

.../



De plus, la densité des échantillons ne varie pratiquement plus après trois heures de recuit. Elle semble tendre vers une valeur asymptotique.

Cette valeur serait la vraie densité à 290°C.

En faisant la moyenne arithmétique des trois dernières valeurs de chaque série de mesures, nous trouvons :

- 1,838 comme densité de B_2O_3 à 290°C après chauffage à 1200°C pendant 16 H.
- 1,847 comme densité à 290°C de la solution non saturée à 1200°C à 2,3% en TiO_2 .
- 1,850 comme densité à 290°C de la solution saturée à 1200°C à 2,5% en TiO_2 .

EVERSTEIJN (16) a trouvé 1,795 pour la densité d_4^{290} de B_2O_3 . Cette valeur a été obtenue à partir de B_2O_3 chauffé sous vide. Cet auteur a montré que le mode de préparation de B_2O_3 influait beaucoup sur la valeur de sa densité.

Il a, en effet, obtenu les valeurs de 1,856 et 1,840 comme densités de B_2O_3 pur à 20°C, respectivement fondu à la pression atmosphérique et sous vide, puis recuit de la même façon. La valeur de 1,838 pour d_{20}^{290} que nous avons obtenue à la pression atmosphérique corrobore les résultats d'EVERSTEIJN (16). Les différences de densité sont dûes au départ, sous vide d'eau d'inclusion.

D'autre part, le calcul théorique de la masse volumique ρ_m d'un mélange ayant la composition de nos solutions (solution non saturée et solution saturée) peut être effectué.

.../

Nous avons utilisé la formule :

$$\rho_m = 100 \rho_1 \cdot \rho_2 / (\%_1 \rho_2 + \%_2 \rho_1)$$

- ρ_2 est la masse volumique de B_2O_3 à $290^\circ C$. (1,838).
- ρ_1 est la masse volumique de TiO_2 à $290^\circ C$.

Nous avons pris comme valeur de la densité de TiO_2 à $290^\circ C$ la moyenne des densités à $20^\circ C$ (33) de l'anatase (3,84) et du rutile (4,26). En effet, bien que la température d'inversion anatase-rutile soit d'environ $820^\circ C$ (24), nous avons montré par diffraction des rayons X que les deux formes allotropiques apparaissent toujours lors de la sursaturation de nos solutions vitreuses.

Les résultats sont les suivants :

- 1,861 comme densité à $290^\circ C$ d'un mélange à 2,3% en TiO_2 correspondant à la solution non saturée de densité d_{20}^{290} égale à 1,847.
- 1,863 comme densité à $290^\circ C$ d'un mélange à 2,5% en TiO_2 correspondant à la solution saturée de densité d_{20}^{290} égale à 1,850.

Nous constatons donc que la mise en solution de TiO_2 dilate le réseau vitreux (environ 0,7%).

PRECISION DES RESULTATS.

Le coefficient de dilatation du mélange permet de calculer l'erreur commise lors de l'appréciation de l'égalité des densités de l'échantillon et du liquide d'immersion. Cependant, nous ne connaissons que les coefficients de dilatation du xylène ($d = 0,86$) et du tétrabromoéthane ($d = 2,96$) qui sont respectivement de $0,85 \cdot 10^{-3}$ et de $2,2 \cdot 10^{-3}$. Nous pouvons remarquer que pour

.../

obtenir un mélange de densité voisine de 1,85 , nous devons prendre approximativement des volumes égaux de xylène et de tétrabromoéthane. Ce mélange a une densité d telle que :

$$d = (d_{\text{xyl.}} + d_{\text{tét.}}) / 2$$

d'où

$$\frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{1 \Delta d_{\text{xyl.}}}{2 \cdot \Delta t} + \frac{\Delta d_{\text{tét.}}}{2 \cdot \Delta t}$$

entre 19,5°C et 20,5°C , nous obtenons :

$$\Delta d = \frac{10^{-3}}{2} (0,85 + 2,2) \neq 1,5 \cdot 10^{-3}$$

A cette imprécision, il faut ajouter l'erreur de pesée.

En fait, la balance permet d'apprécier 1/10 de mg. Cette sensibilité ne représente pas l'écart en mg que l'on obtient sur une série de mesures.

Nous avons fait la moyenne de toutes nos mesures effectuées sur un échantillon et pris comme erreur l'écart maximum trouvé par rapport à la moyenne.

Il s'est révélé être d'environ 0,005 g = ΔM

Appelons :

Mm la masse du picnomètre plein du liquide d'immersion.

Mv la masse du picnomètre vide.

Me la masse du picnomètre plein d'eau.

.../

La densité s'écrit :

$$d = \frac{M_m - M_v}{M_e - M_v}$$

$M_m - M_v$ est de l'ordre de 40 g

$M_e - M_v$ est de l'ordre de 20 g

d'où

$$\Delta d/d = \frac{2 \Delta M}{M_m - M_v} + \frac{2 \Delta M}{M_e - M_v}$$

$$\Delta d/d = 0,75 \cdot 10^{-3}$$

d est de l'ordre de 2 donc

$$\Delta d = 2 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

Au total , Δd vaut $3 \cdot 10^{-3}$.

La méthode de mesure de densité par flottation est bien meilleure que celle d'Archimède.

Cette dernière méthode consiste à introduire des échantillons de verre dans un picnomètre plein de xylène (l'eau altère nos échantillons) et à ajuster au trait de jauge. La pesée de ce picnomètre avec les échantillons puis sans ceux-ci, permet de trouver leur densité par rapport au xylène, connaissant leur masse. Le fait que nous ne pouvions pas introduire des échantillons très gros dans le picnomètre, environ 5 g, introduit une erreur inadmissible. Dans la méthode par flottation, nous y introduisons 40 g de liquide de densité égale à celle de nos échantillons, c'est-à-dire presque dix fois plus. On retrouve ce facteur dix dans le rapport des précisions des deux méthodes.

.../

En effet :

$\Delta d/d = 1,5.10^{-3}$ en utilisant la méthode par flottation.

$\Delta d/d = 1,5.10^{-2}$ en utilisant la méthode d'Archimède.

.../

ETUDE TEXTURALE DES SOLUTIONS TREMPÉES NON SATURÉES ET DES SOLUTIONS
TREMPÉES SATURÉES A 1200°C DE TiO_2 DANS B_2O_3 .

Nous avons mis en évidence l'augmentation, par recuit, de la densité de nos solutions vitreuses.

Cette augmentation peut s'interpréter de deux manières :

- ou bien le recuit ne diminue pas les distances interatomiques moyennes et la variation de densité des solutions est due au comblement de vides texturaux.
- ou bien le recuit diminue les distances interatomiques moyennes et entraîne une contraction structurale de la matrice vitreuse.

Cette double hypothèse nous a conduit à aborder d'abord l'aspect textural et ensuite l'aspect structural du recuit.

L'étude texturale a été effectuée au moyen de trois microscopes :

- un microscope optique simple pour l'étude grossière de la texture (relief de l'ordre du micron).
- un microscope électronique classique pour les études fines de surfaces vitreuses. (répliques)
- un microscope à balayage pour les études de texture fine et de fluctuation de concentration.

.../

- Un microscope optique simple.

Nous avons utilisé des grossissements allant jusqu'à $\times 400$. Cependant, la connaissance du grossissement est insuffisante pour étalonner une photographie. En effet, l'appareil de prises de vue, puis l'agrandissement lors du tirage sur papier introduisent un facteur de grandissement. Ce facteur est mesurable, mais la précision de la mesure n'est pas bonne. Nous avons alors été dans l'obligation de choisir une méthode plus simple.

Mode d'étalonnage

Nous avons utilisé comme étalon de mesure les hématies du tissu sanguin humain. Ces cellules rondes ont un diamètre invariable de 7 microns, (34). L'étalonnage a consisté à photographier et à tirer sur papier ces hématies dans les mêmes conditions expérimentales que nos échantillons.

Sur toutes nos photographies, nous avons porté en médaillon l'étalon choisi.

Du fait de la présence de B_2O_3 dans nos échantillons c'est-à-dire d'un anhydride d'acide, notre choix s'est porté sur les alcools pour l'agent d'attaque chimique.

Il s'est avéré nécessaire de choisir parfaitement cet agent pour observer les fluctuations de concentration lors de l'examen microscopique.

En effet, en utilisant deux agents de dissolution à savoir :

- l'alcool éthylique pur,
- la glycérine (trialcool),

sur des échantillons consistant en des morceaux de bulle de B_2O_3 pur (préparation décrites dans le paragraphe suivant), nous avons obtenu des aspects essentiellement différents de nos surfaces vitreuses, (figure 17).

.../



Attaque d'une surface de B_2O_3 pur par de la glycérine.



Attaque d'une surface de B_2O_3 pur par de l'alcool absolu.(grossissement x400.)

Les échantillons ont été immergés pendant 5 minutes dans les solvants. Nous pensons que la différence d'aspect est due au fait que l'alcool éthylique réagit trop fortement sur l'anhydride borique vitreux et que les bouilllements provoquent des cavités sphériques qui peuvent être sans lien avec les fluctuations de concentration recherchées dans l'échantillon. Il est apparu que l'aspect obtenu par attaque au moyen de la glycérine est reproductible ce qui n'est pas le cas avec l'alcool éthylique pur. Nous avons donc utilisé la glycérine comme agent de dissolution.

- Un microscope électronique classique.

Cet appareil a été utilisé en transmission. En l'absence d'échantillon la plaque photographique est uniformément impressionnée : c'est un microscope à champ clair. Il est basé pratiquement sur la diffusion inélastique des électrons, c'est-à-dire la diffusion qui s'effectue avec perte d'énergie électronique.

Technique d'emploi.

Nous avons opéré par répliques au carbone ombrées au platine. La technique est relativement simple. On dispose le verre à examiner dans une cloche à vide. Ce verre est soit un morceau de fracture soit un morceau dont la surface a été attaquée par de la glycérine à froid, puis rincée au moyen de xylène.

.../

La cloche à vide contient deux électrodes de graphite à noyaux de platine, chauffées par un courant d'au moins 50 Ampères. Elle laissent déposer un mince film qui moule en quelque sorte la surface de l'échantillon. Ce film qui est ensuite décollé et examiné est appelé "réplique".

Lors du décollage de la réplique, il est possible de faire une sorte d'analyse ponctuelle en découpant la couche de carbone en plusieurs régions. Nous avons peu utilisé cet appareil car les résultats se sont montrés peu reproductibles.

Ce manque de reproductibilité semble venir de la technique des répliques elle-même.

- Un microscope électronique à balayage.

Ce microscope est pratiquement à champ sombre c'est-à-dire qu'en l'absence d'échantillon, la plaque photographique reste vierge. Dans cet appareil, l'image est obtenue en bombardant les échantillons par un flux d'électrons plus ou moins perpendiculairement à leur surface. Le faisceau électronique, canalisé dans une sonde (~~Ø~~ 200 Å) balaye le porte-échantillon. Au cours du balayage sept formes d'analyse peuvent être effectuées à savoir :

analyse,

- . des électrons transmis
- . des électrons réfléchis
- . des électrons absorbés
- . des électrons secondaires

.../

- . de la cathodoluminescence
- . de la force électromotrice
- . des rayons X.

Les différents rayonnements pris isolément ou regroupés selon le type de renseignements désirés sont captés par des détecteurs qui reconstituent les images correspondantes sur un tube cathodique.

Technique d'emploi.

Les échantillons ont été directement métallisés ; il n'y a pas eu d'attaque chimique préalable ayant pour but d'améliorer le contraste de l'image.

.../

Préparation des échantillons.

L'utilisation de ces trois microscopes nous a conduit à la préparation de deux sortes d'échantillons,

- des échantillons épais que nous appellerons "esquilles"
- des échantillons très minces.

a) préparation des esquilles.

Nos solutions transparentes saturées et nos solutions non saturées à 1200°C en TiO_2 , mises sous forme de pastilles comme nous l'avons décrit précédemment ont été brisées.

Les morceaux récupérés constituent "les esquilles".

Elles ont des dimensions voisines de $6.6.6. \text{ mm}^3$.

b) préparation des couches minces.

Ces couches minces ont été obtenues en soufflant des bulles à l'aide d'une canne. Un peu de CaCl_2 disposé entre deux bouchons de coton absorbe la vapeur d'eau du souffle humain.

La possibilité de souffler une bulle étant liée à la viscosité de la solution, nous n'avons pas pu obtenir de bulles à partir d'une solution maintenue à plus de 800°C. Or à cette température, nos solutions saturées et non saturées à 1200°C évoluent vers la sursaturation par précipitation de TiO_2 . En conséquence nous n'avons étudié la texture en couche mince que de B_2O_3 pur et des solutions sursaturées (chapitre suivant).

Etude des "esquilles" au microscope à balayage.

L'examen des photographies (figure 18, 19, 20) montre la texture spongieuse des solutions saturées. Si l'on compare avec la photo de la figure 21 (anhydride borique pur) on remarque que l'aspect spongieux est accentué par la mise en solution de 2,5% de TiO_2 dans B_2O_3 .

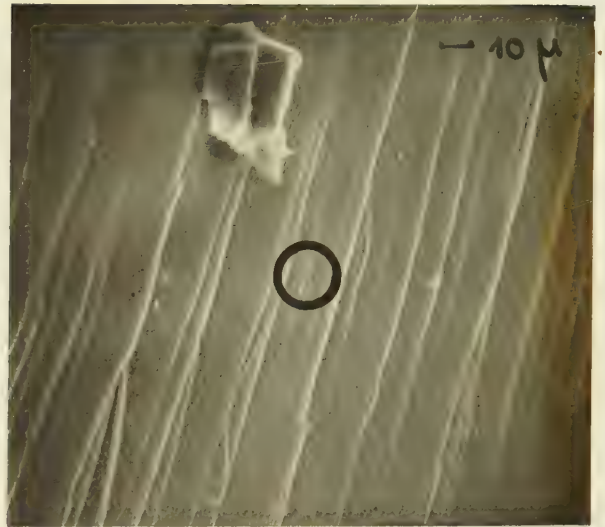
C'est cet aspect lacunaire, particulièrement marqué dans le cas de nos solutions saturées qui nous a conduit à voir dans quelle mesure la variation de densité de nos solutions vitreuses au cours du recuit à 290°C était liée à leur texture ou leur structure.

Les figures 18, 19 et 20 présentent notamment des domaines de collage "verre sur verre". Ces collages se produisent lors de la coulée des pastilles vitreuses. En effet, pendant cette opération la queue de coulée se soude à la tête de coulée plus froide. Ces collages se présentent sous la forme de lignes parallèles bien nettes. Ces lignes ne peuvent pas être produites par des grains d'abrasifs ni par des actions de ruissellement d'un agent d'attaque chimique puisque nous n'avons ni poli ni attaqué nos échantillons et que la surface fracturée à examiner a été directement métallisée par une couche d'or-palladium.

Si on considère ces lignes comme isothermes lors du soudage "verre sur verre", on remarque une certaine orientation de la texture parallèlement à ces isothermes. De plus, cette texture ne varie pas brusquement au voisinage de la ligne de soudure. Ces constatations montrent que la soudure "verre sur verre" ne semble pas constituer un point de fragilité mécanique à l'intérieur de l'esquille.

.../

x400 fig.18



Examen au microscope à balayage d'une région avec domaine de collage. L'échantillon (2,5% en TiO_2) est un prélèvement d'une pastille fracturée. La trempe et la préparation de ces pastilles sont précisées dans le paragraphe "préparation des pastilles".

x4000 fig.19

ETUDE TEXTURALE DES SOLUTIONS SATURÉES.

fig.20

x 17.000



L'aspect tourmenté de la texture peut être dû à des séparations de phase. En résumé, il est donc nécessaire, pour effectuer des études texturales sur du verre, d'utiliser des échantillons non coulés pour éviter l'apparition de ces soudures.

.../



Figure 21 X 4 000

Examen au microscope à balayage d'un prélèvement d'une bulle de verre.
L'échantillon a été obtenu par soufflage à 800°C d'anhydride borique pur.

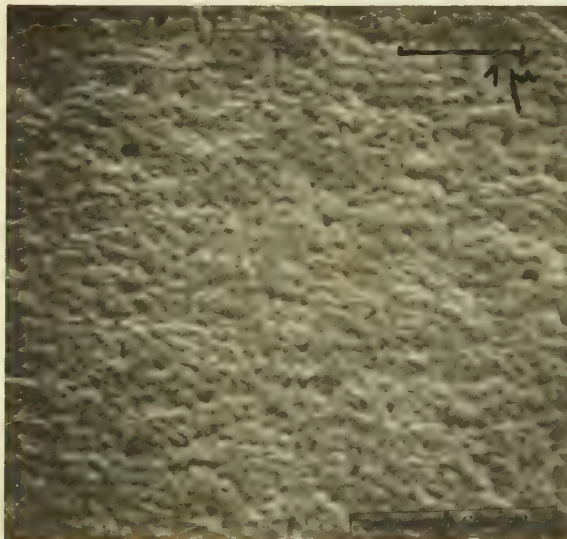


Figure 22 X 16 000

ETUDE STRUCTURALE DES SOLUTIONS TREMPÉES NON SATURÉES ET DES SOLUTIONS

TREMPÉES SATURÉES A 1200°C DE TiO_2 DANS B_2O_3 .

Nous avons mis en évidence, lors de l'étude texturale de nos solutions saturées et de nos solutions non saturées à 1200°C en TiO_2 , des phénomènes de texture très importants liés à la mise en solution de 2,5% d'oxyde de titane.

Ces phénomènes texturaux nous ont conduit à penser que la variation de la densité de ces solutions vitreuses pouvait, dans une certaine mesure, être fonction de la texture des échantillons.

Cette hypothèse nécessitait la mesure des distances interatomiques moyennes dans nos solutions. De leur variation éventuelle au cours d'un recuit effectué à 290°C, on pouvait penser calculer la variation théorique de densité puis comparer cette variation aux mesures expérimentales effectuées au début de ce chapitre et connaître par différence la proportion de vides texturaux éventuellement présents à l'intérieur des échantillons.

Dans cette intention, nous avons mis au point un programme de calcul en FORTRAN IV permettant l'évaluation des distances interatomiques dans une solution vitreuse quelconque. Nous l'avons testé avec nos solutions non saturées à 1200°C (2,3% en TiO_2).

GENERALISATION DE L'ANALYSE DE FOURIER.

Nous avons appliqué la théorie de FOURIER relative aux systèmes vitreux monoatomiques à nos solutions polyatomiques. Cette généralisation est une approximation. Néanmoins elle est suffisante car seules des mesures relatives de distances interatomiques moyennes nous intéressaient.

Nous avons abouti lors de l'étude de la diffusion des rayons X par les verres homogènes à la formule (3)/

$$4 \pi x^2 \rho_a(x) = 4 \pi x^2 \rho_o + 2x/\pi \int_s^{s_o} s(J(s) - 1) \sin(s.x) ds$$

$J(s)$, fonction d'interférence, est, rappelons le, le rapport de l'intensité cohérente $I_N(s)$ que diffusent effectivement les N atomes de l'échantillon à l'intensité cohérente qu'ils diffuseraient s'ils ne possédaient aucun ordre (diffusion du gaz parfait). Ce rapport s'écrit donc :

$$J(s) = I_N(s) / \sum_i^N f_i^2$$

f_i facteur de diffusion cohérente de l'atome i

$J(s)$ tend vers l'unité pour les grandes valeurs de l'angle de diffusion, aussi nous étudierons la différence $(J(s) - 1)$ caractéristique de l'effet de structure,

$$J(s) - 1 = \frac{I_N(s) - \sum_i^N f_i^2}{\sum_i^N f_i^2}$$

.../

Calcul de l'effet de structure $(J(s) - 1)$ à partir de la valeur expérimentale $I_{exp.}$ déduite de l'enregistrement aux R.X.

Nous prendrons comme valeur de N , les atomes présents dans l'unité moléculaire fictive $(1 - x)B_2O_3, xTiO_2$.

S'il y a dans la masse vitreuse irradiée B unités moléculaires, le nombre total d'atomes diffusants sera $B.N$.

Ces atomes diffusent une intensité $I_{exp.}$, somme d'une diffusion cohérente et d'une diffusion incohérente de COMPTON.

La diffusion cohérente vaut d'après les notations utilisées $B.I(s)_N.I_e$ (I_e intensité diffusée par un électron libre). La diffusion incohérente de COMPTON est égale à la somme des facteurs de diffusion COMPTON f_c étendue à l'unité moléculaire (N atomes) multipliée par le nombre B de ces unités, c'est-à-dire $B.I_e \sum_i^N = 1^f c$.

On a donc finalement :

$$I_{exp.} = B.I(s)_N.I_e + B.I_e \cdot \sum_i^N f_c$$

. f_c facteur de diffusion incohérente

d'où

$$B.I(s)_N.I_e = I_{exp.} - B.I_e \cdot \sum_i^N f_c \quad (4)$$

En reportant cette valeur de $B.I(s)_N.I_e$ dans l'expression de $(J(s) - 1)$,

.../

on obtient :

$$(J(s) - 1) = (I_{\text{exp.}} - I_e \cdot B \sum_i f_c - B \sum_i f_i^2 \cdot I_e) / B \sum_i f_i^2 \cdot I_e \quad (5)$$

Le numérateur et le dénominateur de cette expression sont exprimés dans l'unité de rayonnement du faisceau incident c'est-à-dire par exemple en watts. Comme nous avons fait nos calculs théoriques en exprimant nos intensités en nombre d'électrons libres provoquant le même effet de diffusion que l'échantillon irradié, il faut diviser l'expression (5) par I_e pour revenir à cette unité ,

$$(J(s) - 1) = (I_{\text{exp.}} / I_e - B \cdot \sum f_c - B \cdot \sum f_i^2) / B \cdot \sum f_i^2$$

En remplaçant I_e par sa valeur donnée par la formule de THOMSON à savoir

$$I_e = g \cdot (1 + (\cos 2 \theta)^2) / 2 \quad g = I_o \cdot e^4 / mc^2$$

et en posant $B \cdot g = 1/G$ nous obtenons :

$$J(s) - 1 = (I_{\text{exp.}} \cdot G \cdot 2 / (1 + (\cos 2 \theta)^2) - \sum_i^N f_c - \sum_i^N f_i^2) / \sum_i^N f_i^2 \quad (6)$$

Cette relation montre que l'on peut choisir pour $I_{\text{exp.}}$ n'importe quelle unité de rayonnement à condition de savoir évaluer la constante G.

.../

Calcul de G.

La formule générale (3) permettant, par transformation de FOURIER de passer de l'espace des intensités (espace réciproque) à l'espace réel est, nous l'avons vue :

$$4 \pi r^2 \rho_a(r) = 4 \pi r^2 \rho_o + 2 \cdot r / \pi \int s \cdot (J(s) - 1) \sin(s \cdot r) \cdot ds$$

L'expression figurant dans le second membre est une fonction de r . En remplaçant $(J(s)-1)$ par sa valeur déduite de (6) nous avons :

$$4 \pi r^2 \rho_a(r) = 4 \pi r^2 \rho_o + 2 \cdot r / \pi \int \frac{s}{\sum_i^N f_i^2} \left(\frac{I \exp. 2 \cdot G}{(1 + (\cos 2 \theta)^2)} - \sum_c^N f_c - \sum_i^N f_i^2 \right) \sin(n \cdot s) ds$$

(7)

Si nous prenons comme cas particulier r voisin de zéro nous pouvons assimiler $\sin(s \cdot r)$ à $s \cdot r$ quelle que soit la grandeur de s . De plus, au voisinage de l'origine de l'espace réel ($r \neq 0$), la densité atomique radiale est très petite et assimilable à zéro. En effet si on admet que deux atomes ne peuvent pas s'interpénétrer, la probabilité de trouver un atome à une distance inférieure à la somme des rayons de cet atome et de celui pris comme origine est nulle (40).

Dans ces conditions, la formule (7) devient :

$$0 = 4 \pi r^2 \rho_o + 2r / \pi \int \frac{s}{\sum_i^N f_i^2} \left(\frac{I \exp. 2 \cdot G}{(1 + (\cos 2 \theta)^2)} - \sum_c^N f_c - \sum_i^N f_i^2 \right) s \cdot r \cdot ds$$

.../

d'où

$$-2\pi^2 \rho_o = \int \frac{s^2}{\sum_i^N f_i^2} \left(\frac{\text{Iexp.2.G}}{(1+(\cos 2\theta)^2)} - \sum_c^N f_c - \sum_i^N f_i^2 \right) ds$$

En décomposant l'intégrale en deux sommes,

$$\begin{aligned} -2\pi^2 \rho_o &= \int \frac{s^2}{\sum_i^N f_i^2} \left(\frac{\text{Iexp.2.G}}{(1+(\cos 2\theta)^2)} \right) ds - \int \frac{s^2}{\sum_i^N f_i^2} \left(\sum_c^N f_c + \sum_i^N f_i^2 \right) ds \\ &\quad -2\pi^2 \rho_o + \int \frac{s^2}{\sum_i^N f_i^2} \left(\sum_c^N f_c + \sum_i^N f_i^2 \right) ds \\ G &= \frac{\int \frac{s^2}{\sum_i^N f_i^2} \left(\frac{\text{Iexp.2}}{(1+(\cos 2\theta)^2)} \right) ds}{\quad} \end{aligned} \quad (8)$$

.../

PROGRAMMES DE CALCUL EN FORTRAN IV PERMETTANT D'EVALUER G ET LA TRANSFORMEE
DE FOURIER DE LA FORMULE (7).

Dans ce qui suit, nous avons utilisé des notations facilitant la mise en programme des calculs. L'emploi de la lettre I a été systématiquement rejeté pour symboliser le mot Intensité. Cette dernière lettre étant réservée exclusivement pour désigner un entier en FORTRAN IV, nous avons choisi la notation anglo-saxonne "scattering".

L'évaluation de nos intégrales a été effectuée par la méthode des trapèzes. Le signe $\int$ se transforme en $\sum$ avec S variant d'une manière discontinue dans le domaine d'intégration S_0 , S_{max} . délimité par les conditions expérimentales. Nous avons fait varier S par pas de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, en posant $S = S_0 + I.P$ avec $p = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ et I entier prenant toutes les valeurs de 1 à 100.

Nous avons pris comme valeur de S_0 , la valeur minimale de l'angle de BRAGG telle que l'effet de diffusion centrale ne se manifeste pas. Cet angle est d'environ 4 degrés.

Le pas de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ correspond sur le spectre X à environ 8/10 de degré, ce qui est suffisant pour décrire avec précision le profil des anneaux de diffraction observés avec nos solutions vitreuses de TiO_2 dans B_2O_3 ,

$$\begin{array}{ll} \text{de } S = S_0 + I.P & \text{on tire,} \\ ds = p.dI + I.dp & dI = 1 \\ & dP = 0 \end{array}$$

d'où $ds = P = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$

.../

- Calcul de $\sum f_c$, $\sum f^2 + \sum f_{c-}$

Nos solutions sont pratiquement de composition suivante :



Dans l'unité moléculaire fictive il y a :

0,02 atome de Titane.

$3 \cdot 0,98 + 2 \cdot 0,02 = 2,98$ atomes d'oxygène.

$2 \cdot 0,98 = 1,96$ atomes de Bore.

d'où

$$(\sum f_c) = 0,02 f_{cTi} + 1,96 f_{cB} + 2,98 f_{cO}$$

$$(\sum f^2) = 0,02 f_{Ti}^2 + 1,96 f_B^2 + 2,98 f_O^2 .$$

Nous avons calculé d'après les tables internationales les sommes $(\sum f^2)$ et $(\sum f_c + \sum f_i^2)$ pour des valeurs croissantes de $\sin \theta / \lambda$.

D'après le mode d'intégration, nous avons été amenés à faire un changement de variable systématique dans le réseau réciproque. En effet, nous avons posé $S = S_0 + I.P$, et toutes les fonctions continues de S ou de θ ont dû être transformées en fonctions discontinues de la nouvelle variable entière I .

.../

- Transformation des fonctions de S en fonction de l'indice I.

a) Des sommes $(\sum f^2)$, $(\sum f_c + \sum f^2)$.

Nous avons tracé sur papier millimétré les deux courbes $(\sum f^2)$ et $(\sum f_c + \sum f^2)$ relatives à nos solutions à 2,3% en TiO_2 .

La relation $\sin \theta / \lambda = S / 4 \pi = (S_o + I.P) / 4 \pi = \text{STI}$ (T.I rappellent Tables Internationales), permet de déterminer sur nos courbes, pour chaque valeur de I entier, les valeurs discrètes de $\sum f^2$, $(\sum f_c + \sum f^2)$.

Nous appellerons :

TIS (I), les valeurs discrètes de $\sum f^2 + \sum f_c$. Cette somme est l'intensité totale que nos atomes diffuseraient (diffusion cohérente plus diffusion incohérente de COMPTON) s'il n'y avait aucune interaction entre eux (diffusion du gaz parfait) c'est-à-dire sans effet de structure. C'est la "diffusion totale indépendante" (de la structure).

CIS (I), les valeurs discrètes de $\sum f^2$. C'est la "diffusion cohérente indépendante" (de la structure) c'est-à-dire la diffusion cohérente du gaz parfait.

b) Des intensités expérimentales.

Ces intensités sont des fonctions de l'angle θ de BRAGG. La relation

$$\sin \theta / \lambda = (S_o + I.P) / 4 \pi$$

.../

permet, pour chaque valeur de l'indice I , entier, de calculer l'angle θ et d'y associer l'intensité correspondante (fonction discontinue).

Nous désignerons par :

$FF(I)$, les valeurs discrètes des intensités mesurées sur les spectres X dans une unité quelconque.

$FFP(I)$, l'intensité $FF(I)$ après correction de polarisation. Si FP est le facteur de polarisation, à savoir $(1 + (\cos^2 \theta)^2)/2$, nous avons la relation :

$$FFP(I) = FF(I)/FP$$

$FFA(I)$, l'intensité $FFP(I)$ après correction d'absorption. Si A est le facteur d'absorption, nous pouvons écrire :

$$FFA(I) = FFP(I)/A = FF(I)/FP \cdot A$$

Les valeurs discrètes de I_{exp} sont donc égales à $FF(I)/A$.

$F(I)$, l'intensité $FFA(I)$ après remise à l'échelle absolue. Nous aurons donc :

$$F(I) = FFA(I) \cdot G$$

.../

Avec ces notations, l'expression de G s'écrit :

$$G = \frac{-2\pi^2 \cdot \text{RHO} + \sum_1^{100} S^2 \cdot \text{TIS}(I) / \text{CIS}(I) \cdot P}{\sum_1^{100} S^2 \cdot P \cdot \text{FFA}(I) / \text{CIS}(I)}$$

RHO est la densité atomique radiale moyenne.

La transformée de FOURIER que nous nommerons TOT(r) devient :

$$\text{TOT}(r) = 4\pi r^2 \cdot \text{RHO} + 2r/\pi \int_I S \cdot P \cdot \text{SINR} \cdot S(F(I) - \text{TIS}(I)) / \text{CIS}(I)$$

- Programmation des changements de variable de S en I entier.

Pour effectuer nos calculs, nous avons tenu compte du fait qu'un spectre de diffusion vitreuse ne présente pas de pic très mince. Cette remarque est fondamentale car, on peut alors calculer préalablement quels seront les angles ou bien sur un film photographique quelles seront les distances à considérer sans se soucier aucunement de la forme du spectre à condition qu'il soit dépourvu de pic, ce qui est le cas de nos solutions de TiO_2 dans B_2O_3 .

Nous avons écrit un programme FORTRAN permettant de faire la transformation biunivoque entre FF(I), fonction discontinue et I_{exp} , fonction continue. Ce programme est utilisable avec un diffractomètre donnant directement l'angle θ de BRAGG ou bien avec une chambre photographique dont on connaît le rayon. Il nous donne pour les différentes valeurs de l'indice I, les valeurs de

.../

STI(I), le facteur de polarisation FP, les valeurs de θ ou la distance DF sur le film photographique (en connaissant l'abscisse de l'impact du faisceau direct) à considérer pour déterminer FF(I). Disposant de la fonction discontinue STI(I) on peut évaluer graphiquement TIS(I) et CIS(I).

Notons que nous calculons θ à partir de $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ en passant par l'arctangente ATAN. Ce mode de calcul est obligatoire sur l'I.B.M. 1130 car cette machine ne possède ni la fonction arcsinus ni la fonction arccosinus. Nous avons fait imprimer les valeurs de θ en 1/100 de degré, pour pouvoir utiliser directement le spectre du diffractomètre C.G.R. étalonné dans cette unité, et les distances DF en 1/10 de millimètre pour se servir sans correction d'abscisse des mesures du microdensitomètre "FLYING SPOT".

- Détermination de la densité atomique moyenne RHO.

RHO ou bien ρ_c est le nombre d'atomes par Ångstrom cube dans notre échantillon.

L'unité moléculaire fictive (0,98 B₂O₃ - 0,02 TiO₂) contient :

$$0,02 \text{ Ti} + 2,98 \cdot \text{O} + 1,96 \cdot \text{B} = 4,96 \text{ atomes} .$$

Ces atomes ont une masse de

$$(0,02 \cdot 48 + 2,98 \cdot 16 + 1,96 \cdot 11) / 6,023 \cdot 10^{23}$$

égale à

$$70,2 / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ g.}$$

.../

Si l'on désigne par VM la masse volumique de nos échantillons, en g.cm^{-3} , nous avons :

$$\text{RHO} = \frac{\text{VM} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 4,96}{70,2 \cdot 10^{24}} = 0,0425 \cdot \text{VM}$$

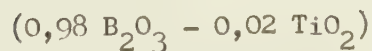
La masse volumique des solutions a été déterminée, rappelons le, en fonction à la fois de la concentration en TiO_2 et du temps de recuit à 290°C , dans un chapitre intitulé "Mesures de densité". La solution que nous avons utilisée ici est à 2,3% en TiO_2 , (solution non saturée en TiO_2 à 1200°C). Elle a subi un recuit à 290°C selon la technique exposée dans le chapitre qui vient d'être citée. Nous avons préféré prendre la solution non saturée plutôt que la solution saturée car la première correspond pratiquement à une solution 2% molaire. Nos mesures de densité nous ont montré que cette solution a une densité qui tend vers 1,847 après cinq heures de recuit à 290°C , d'où :

$$\text{RHO} = 0,0425 \cdot 1,847 = 0,0783 \text{ atome par } \text{\AA}^3.$$

Nous avons testé tous nos programmes à l'aide de cette solution de densité 1,847.

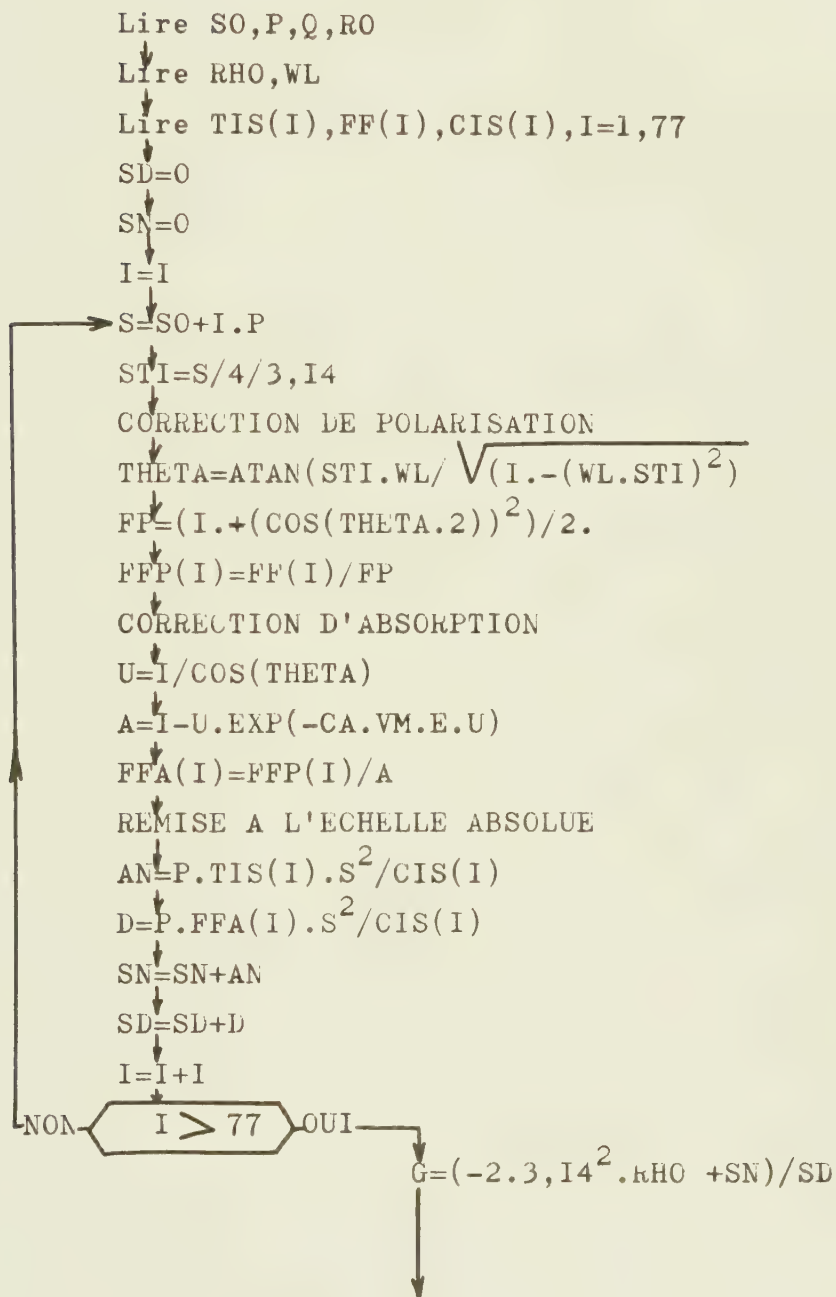
- Détermination du coefficient d'absorption massique (CA).

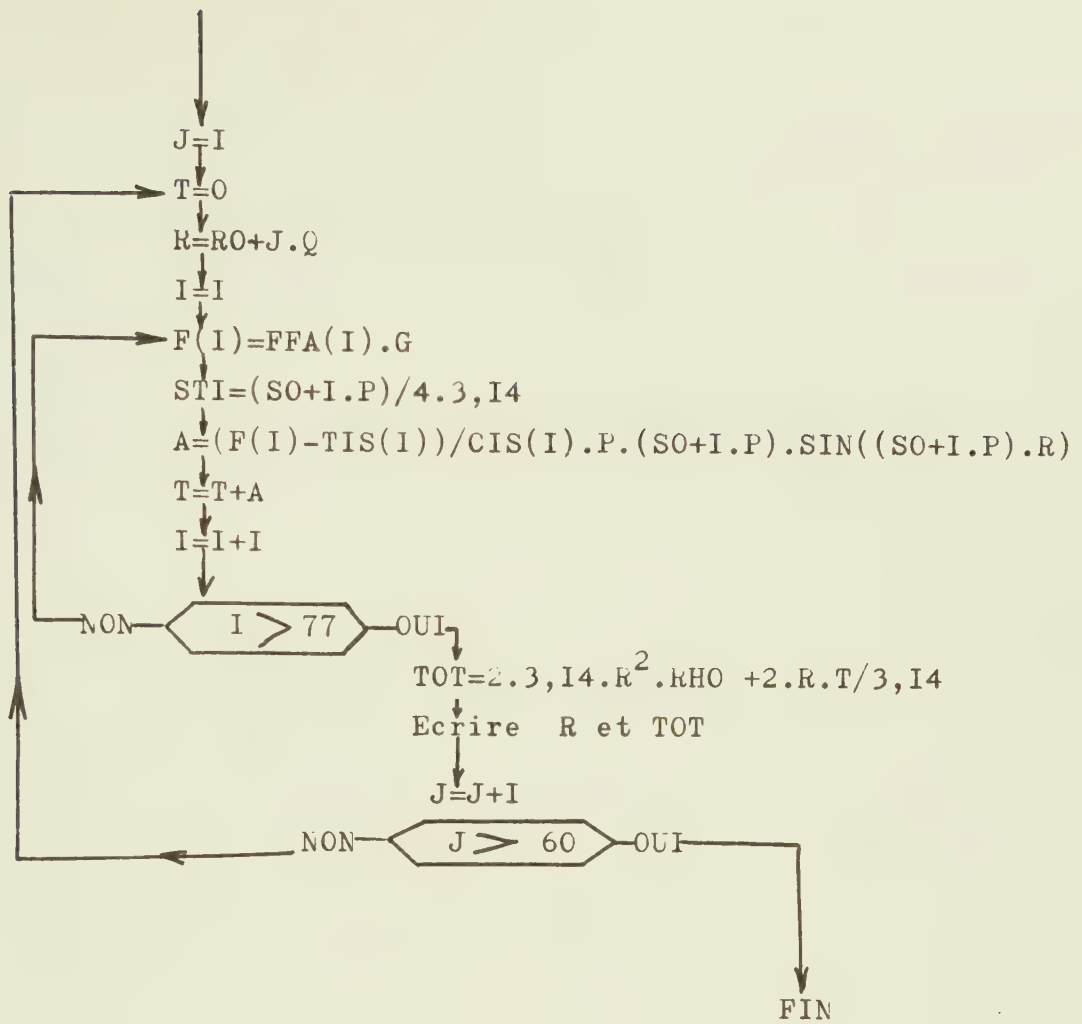
L'unité moléculaire fictive s'écrit :



.../

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE CALCUL DU FACTEUR
D'ECHELLE G ET DE LA DISTRIBUTION ATOMIQUE RA-
DIALE TOT(R).





PROGRAMME GENERAL DE CALCUL DE G FACTEUR d'ECHELLE

```
// JOB
// FOR
*ONE WORD INTEGERS      et de la transformée de FOURIER TOT(R)
* IOCS(CARD,TYPEWRITER,KEYBOARD,1132PRINTER,DISK)
*LIST ALL
    DIMENSION TIS(100),FF(100),FFP(100),FFA(100),CIS(100),F(100)
    READ(2,4)SO,P,Q,RO
    READ(2,12)RHO,WL
    READ(2,5)CA,VM,E
    READ(2,5)(TIS(I),FF(I),CIS(I),I=1,70)
5  FORMAT(3(F10.3,5X))
12 FORMAT(2(F10.6,5X))
4  FORMAT(4(F10.6,2X))
    SD=0
    SN=0
    DO13 I=1,70
    S=SO+I*P
    STI=S/4./3.14
C  CORRECTION DE POLARISATION
    THETA=ATAN(STI*WL/SQRT(1.-(WL*STI)**2.))
    FP=(1.+(COS(THETA*2.))**2.)/2.
    FFP(I)=FF(I)/FP
C  CORRECTION D'ABSORPTION
    U=1./COS(THETA)
    A=1.-U*EXP(-CA*VM*E*U)
    FFA(I)=FFP(I)/A
C  REMISE A L'ECHELLE ABSOLUE
    AN=P*TIS(I)*S**2./CIS(I)
    D=P*FFA(I)*S**2./CIS(I)
    SN=SN+AN
    SD=SD+D
13 CONTINUE
    G=(-2.*3.14**2.*RHO+SN)/SD
    WRITE(3,11)G
11 FORMAT(F10.3)
    DO14 J=1,60
    T=0.
    R=RO+J*Q
    DO15 I=1,70
    F(I)=FFA(I)*G
    STI=(SO+I*P)/4./3.14
    A=(F(I)-TIS(I))/CIS(I)*P*(SO+I*P)*SIN((SO+I*P)*R)
    T=T+A
1  FORMAT(7(F10.3))
    IF(J=60)15,7,7
    7 WRITE(3,1)STI,FF(I),FFP(I),FFA(I),F(I),TIS(I),CIS(I)
15 CONTINUE
    TOT=2.*R*T/3.14
    WRITE(3,8)R,TOT
14 CONTINUE
    8 FORMAT(F12.3,5X,E15.7)
    STOP
    END
```

-page 88 c-

VARIABLE ALLOCATIONS

TIS	=00C6	FF	=018E	FFP	=0256	FFA	=031E	CIS	=03E6	F	=04AE
RHO	=04B8	WL	=04BA	CA	=04BC	VM	=04BE	E	=04C0	SD	=04C2
FP	=04CC	U	=04CE	A	=04D0	AN	=04D2	D	=04D4	G	=04D6

PROGRAMME DU CHANGEMENT DE VARIABLE DE I EN S POUR LES
SPECTRES OBTENUS AVEC L'ANTICATHODE DE Cu.

```
// JOB
// FOR
*ONE WORD INTEGERS
* IOCS(CARD,TYPEWRITER,KEYBOARD,1132PRINTER,DISK)
*LIST ALL
  WRITE(3,2)
  2 FORMAT(51H0 I STI FP THE)
  READ(2,4)SO,P,WL
  DO 10 I=1,100
    S=SO+I*P
    STI=S/4./3.14
    AN=STI*WL
    D=SQRT(1.-(WL*STI)**2.)
    THETA=ATAN(AN/D)
    FP=(1.+(COS(THETA*2.))**2.)/2.
    THE=180.*THETA/3.14
    WRITE(3,5)I,STI,FP,THE
  10 CONTINUE
  4 FORMAT(3(F12.6,5X))
  5 FORMAT(15,5X,3(F12.6,5X))
  STOP
  END
```

$$\underline{Cu} \quad \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$$

-88 d-

VARIABLE ALLOCATIONS
SO =0000 P =0002 WL =0004 S =0006 STI =0008 AN =000A
I =0016

UNREFERENCED STATEMENTS
1

STATEMENT ALLOCATIONS
2 =0027 4 =0043 5 =0048 1 =0075 10 =00CD

FEATURES SUPPORTED
ONE WORD INTEGERS
IOCS

CALLED SUBPROGRAMS
FSORT FATAN FCOS FAXB FADD FMPY FDIV FLD FST
SFIO SIOF SIOI STOP CARDZ PRNTZ SDFIO

REAL CONSTANTS
.400000E 01=0018 .314000E 01=001A .100000E 01=001C .200000E

INTEGER CONSTANTS
3=0022 2=0023 1=0024 100=0025 0=0026

CORE REQUIREMENTS FOR
COMMON 0 VARIABLES 24 PROGRAM 192

END OF COMPILATION

PROGRAMME DU CHANGEMENT DE VARIABLE DE I EN S POUR LES
SPECTRES OBTENUS AVEC L'ANODE DE Mo.

```
// JOB
// FOR
*ONE WORD INTEGERS
* IOCS(CARD,TYPEWRITER,KEYBOARD,1132PRINTER,DISK)
*LIST ALL
  2 FORMAT(54H      I      STI      FP      THE,DF)
    WRITE(3,2)
    READ(2,4)SO,P,WL
    READ(2,1)ORAR
    DO 10 I=1,100
      S=SO+I*P
      STI=S/4./3.14
  1  FORMAT (F12.1)
    AN=STI*WL
    D=SQRT(1.-(WL*STI)**2.)
    THETA=ATAN(AN/D)
    FP=(1.+(COS(THETA*2.))**2.)/2.
    DFA=ORAR+573.6*THETA
    DFB=ORAR-573.6*THETA
    WRITE(3,5)I,STI,FP,DFA,DFB
  10 CONTINUE
  4  FORMAT(3(F12.6,5X))
  5  FORMAT(15,5X,4(F12.6,5X))
    STOP
    END
```

Mo $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$

-page 88 e-

VARIABLE ALLOCATIONS

SO	=0000	P	=0002	WL	=0004	ORAR	=0006	S	=0008	STI	=000A	A
DFA	=0014	DFB	=0016	I	=001A							

STATEMENT ALLOCATIONS

2	=002B	1	=0048	4	=004A	5	=004F	10	=00E3
---	-------	---	-------	---	-------	---	-------	----	-------

FEATURES SUPPORTED

ONE WORD INTEGERS
IOCS

CALLED SUBPROGRAMS

FSORT	FATAN	FCOS	FAXB	FADD	FMPLY	FDIV	FLD	FSTO	F
SFIO	SIOF	SIOI	STOP	CARDZ	PRNTZ	SDFIO			

REAL CONSTANTS

.400000E 01=001C	.314000E 01=001F	.100000E 01=0020	.200000E 01=
------------------	------------------	------------------	--------------

INTEGER CONSTANTS

3=0026	2=0027	1=0028	100=0029	0=002A
--------	--------	--------	----------	--------

CORE REQUIREMENTS FOR

COMMON	0	VARIABLES	28	PROGRAM	210
--------	---	-----------	----	---------	-----

END OF COMPILATION

Nous avons

$$CA = 0,98 CA_{B_2O_3} + 0,02 CA_{TiO_2}$$

Les calculs donnent

$$CA_{B_2O_3} = 8,42 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1}$$

$$CA_{TiO_2} = 129 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1}$$

$$CA = \frac{98 \cdot 8,42 + 2 \cdot 129}{100} = 10,83 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1}$$

Cette valeur de CA permet de calculer l'épaisseur optimale des échantillons pour obtenir le rapport idéal égal à $e(2,718)$ entre l'intensité I_0 incidente et l'intensité I transmise. En tenant compte de la valeur de la densité de la solution non saturée recuite 5 H à 290°C , à savoir 1,847 , on a :

$$E = 1/10,83 \cdot 1,847 = 0,05 \text{ cm}$$

Nous n'avons pas pu réaliser des surfaces vitreuses à faces planes et parallèles d'une telle épaisseur.

Nous nous sommes contentés de pastilles de diamètre 35 mm et de deux millimètres d'épaisseur. Nous n'opérons donc pas dans les conditions idéales.

.../

MESURES EXPERIMENTALES.

Nous avons effectué nos expériences sur des échantillons préparés et recuits suivant un mode déjà décrit. Les mesures obtenues avec le diffractomètre C.G.R. associé à un tube à anticathode de cuivre se sont révélées insuffisantes pour décrire le spectre de diffusion de nos solutions pour $\theta > 30^\circ$ c'est-à-dire pour $I > 40$.

Nous avons alors complété nos mesures en utilisant une anticathode de Molybdène. Ce rayonnement resserre les spectres vers les petits angles et permet la mesure de l'intensité des anneaux extrêmes (I variant de 40 à 100). L'anticathode de Mo a été associée à une chambre photographique.

Tous nos résultats sont la juxtaposition de deux calculs :

- 1° - Un calcul avec la variable I allant de 1 à 40 pour la diffusion sur cuivre.
- 2° - Un calcul avec la variable I allant de 41 à 100, ou 77 pour la diffusion sur molybdène.

Ce choix nécessite la décomposition de nos intégrales en deux sommes,

$$\sum_{1 \text{ à } 77} = \sum_{1 \text{ à } 40} + \sum_{40 \text{ à } 77}$$

.../

et nous aurons pour la transformée de FOURIER TOT(r)

$$TOT = 4\pi R^2 \rho + 2.R/\pi \sum_{I=1}^{77} S.P.SIN(S.R)(F(I) - TIS(I))/CIS(I)$$

$$TOT = 2.\pi R^2 \rho + 2.R/\pi \sum_{I=1}^{40} S.P.SIN(S.R)(F(I) - TIS(I))/CIS(I) +$$

$$2.R^2\pi \rho + 2.R/\pi \sum_{I=40}^{77} S.P.SIN(S.R)(F(I) - TIS(I))/CIS(I)$$

Il s'est avéré qu'on pouvait se limiter à la valeur de $I = 77$ pour décrire le spectre de diffusion X de nos solutions vitreuses de TiO_2 dans B_2O_3 . En effet, la fonction d'interférence, pour $I = 77$ est pratiquement égale à l'unité c'est-à-dire que l'effet de structure, $(F(I) - TIS(I))/CIS(I)$, est voisin de zéro.

RESULTATS.

L'emploi d'une chambre photographique nous a obligé à déterminer l'abscisse exacte du faisceau direct sur le film. Cette abscisse permet l'évaluation des angles de diffusion.

.../

- Détermination de l'abscisse du point d'impact du faisceau direct.

Le microdensimètre "Flying spot" nécessite en plus du film photographique une reproduction sur calque pour diriger de l'extérieur de l'appareil le réglage de la tache, dont on veut mesurer le noircissement, dans l'axe du faisceau de lumière de la cellule de mesure.

Au lieu de décalquer un film, nous avons utilisé deux clichés identiques. Nous avons placé au mieux les points d'impact du faisceau direct l'un sur l'autre de même que les traces équatoriales, puis avons perforé dans cette position les deux films. Ces perforations permettent de maintenir sur leur platine chacun de deux films dans des positions respectives invariables. Nous avons tracé sur le film guide une droite passant par le point d'impact du faisceau direct et perpendiculaire à la trace équatoriale. Nous avons mesuré les noircissements de nos films le long de cette "droite de balayage". Le diamètre du point d'impact était de l'ordre de 2 millimètres, il était donc nécessaire d'avoir une origine mieux définie que ce point. Pour cela, nous avons noté le long de la "droite de balayage" prise comme axe des abscisses les valeurs du noircissement de 1/10 en 1/10 de millimètre. Nous avons reporté sur une courbe en ordonnées, les valeurs trouvées correspondant au premier anneau de diffusion. Nous avons tracé une parallèle à mi-hauteur à l'axe de balayage et avons obtenu quatre points A, B, C, D d'intersection avec la courbe. Nous avons calculé l'abscisse OBAR. du barycentre des mesures comprises entre ces quatre points.

Ce barycentre est l'origine que nous cherchions (figure 23).

Pour obtenir le noircissement à la distance 1 du centre, on fait la mesure sur la "droite de balayage" à la distance $DFA = OBAR. + 1$ et $DFA = OBAR. - 1$ puis on effectue la moyenne arithmétique des deux noircissements.

.../

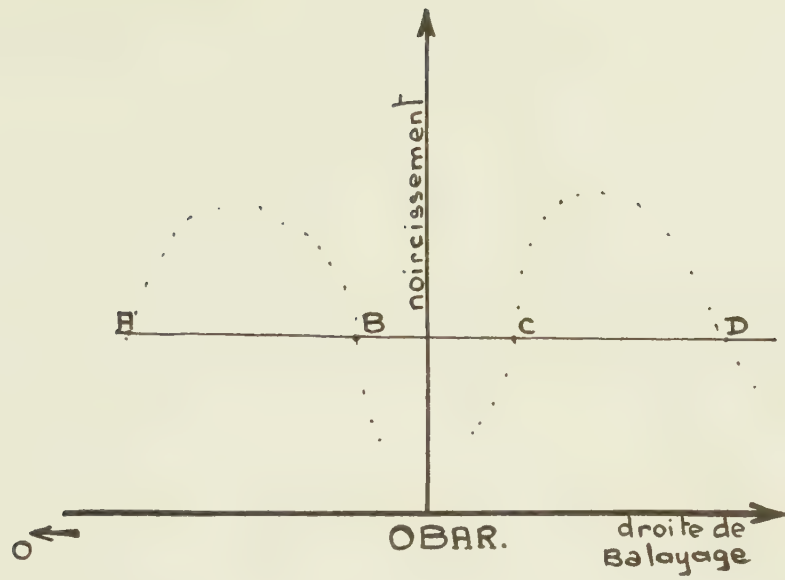
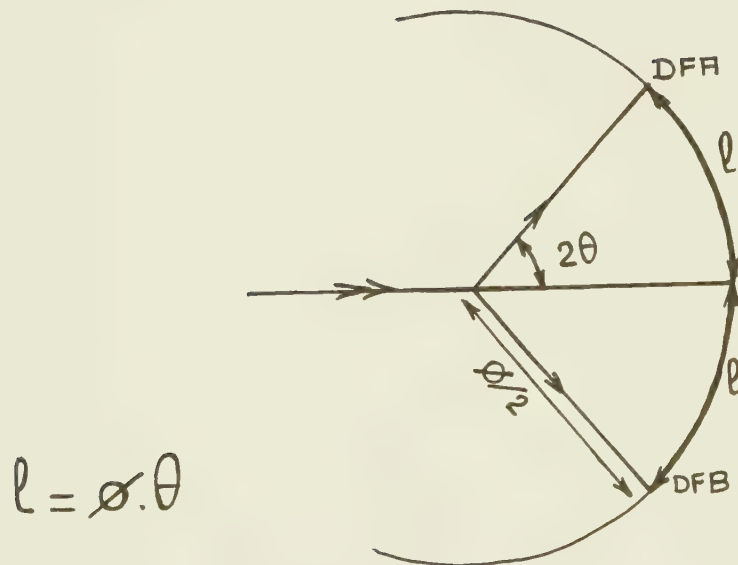


FIG. 23.



$$l = \phi \cdot \theta$$

FIG. 24.

En introduisant OBAR. dans le programme de calcul, on obtient directement la suite de valeurs DFA et DFB à considérer sur le film photographique. On a alors (figure 24) :

$$DFA = OBAR + \phi .THETA$$

$$DFB = OBAR - \phi .THETA$$

ϕ diamètre de la chambre, valait dans notre cas 573,6 (1/10 de millimètre).

Ce programme qui permet le passage de la variable réciproque S à la variable entière I donne en outre soit les angles de diffusion (anticathode de cuivre) THE sur le programme, soit les abscisses (DFA et DFB avec anticathode de Molybdène) où l'on doit effectuer des mesures d'intensité. Ces mesures expérimentales exprimées dans une unité quelconque sont introduites dans le programme général (voir organigramme). Elle subissent les corrections successives de polarisation, d'absorption, puis de remise à l'échelle absolue par l'intermédiaire du facteur G. Nous avons regroupé les résultats dans les figures 25 et 26.

On observe qu'avec deux facteurs d'échelle très différents ($G_{Cu} = 1,387$ contre 0,079 pour G_{Mo}) le raccordement de la courbe de la diffusion sur cuivre et de celle sur molybdène est satisfaisant (figures 27 à 30).

Dans la distribution atomique radiale TOT(R), nous avons séparé la contribution de la diffusion sur cuivre TOT_{Cu} de celle sur molybdène TOT_{Mo} (figures 31 et 32). Ceci permet de constater que les premiers maxima (R petit) sont fournis pratiquement par la diffusion sur molybdène (grands angles de diffusion) alors que les maxima extrêmes sont donnés par la diffusion sur cuivre (petits angles de diffusion).

.../

CORRECTIONS SUCCESSIVES DE FF(I) POUR I=1à40 (Spectre Cu)

STI	FF(I)	FFP(I)	FFA(I)	F(I)	TIS(I)	CIS(I)
0.039	54.000	54.408	55.274	76.673	242.000	239.000
0.047	57.000	57.621	58.536	81.198	239.000	235.000
0.055	59.000	59.877	60.825	84.373	234.000	231.000
0.063	63.000	64.226	65.239	90.496	229.000	226.000
0.071	68.000	69.630	70.774	98.173	224.000	220.000
0.079	74.000	76.263	77.455	107.441	218.000	214.000
0.087	85.000	88.156	89.526	124.186	213.000	208.000
0.095	100.000	104.433	106.049	147.103	207.000	201.000
0.103	122.000	128.371	130.343	180.804	201.000	195.000
0.111	148.000	157.000	159.395	221.103	194.000	188.000
0.119	175.000	187.268	190.103	263.701	188.000	181.000
0.127	179.000	193.341	196.245	272.221	181.000	172.000
0.135	165.000	179.994	182.675	253.396	175.000	167.000
0.143	146.000	160.948	163.324	226.554	169.000	160.000
0.151	121.000	134.375	136.847	189.826	162.000	153.000
0.159	107.000	120.669	122.415	169.803	156.000	147.000
0.167	90.000	102.748	104.218	144.566	151.000	139.000
0.175	82.000	94.822	96.153	133.392	146.000	133.000
0.183	74.000	86.724	87.935	121.979	140.000	127.000
0.191	70.000	83.187	84.334	116.983	134.000	121.000
0.199	65.000	78.371	79.437	110.191	129.000	114.000
0.207	61.000	74.661	75.661	104.953	124.000	110.000
0.214	59.000	73.343	74.311	103.080	119.000	105.000
0.222	58.000	73.266	74.217	102.950	114.000	100.000
0.230	61.000	78.339	79.339	110.055	110.000	95.000
0.238	65.000	84.906	85.971	119.254	105.000	90.000
0.246	65.000	86.399	87.462	121.323	101.000	85.000
0.254	60.000	81.189	82.169	113.980	98.000	81.000
0.262	55.000	75.793	76.688	106.378	94.000	77.000
0.270	49.000	68.791	69.586	96.526	91.000	73.000
0.278	45.000	64.390	65.109	90.314	88.000	70.000
0.286	40.000	58.334	58.978	81.811	86.000	65.000
0.294	38.000	56.503	57.110	79.220	83.000	63.000
0.302	35.000	53.069	53.625	74.386	80.000	60.000
0.310	34.000	52.577	53.112	73.674	77.000	57.000
0.318	31.000	48.891	49.374	68.489	74.000	54.000
0.326	28.000	45.036	45.468	63.071	72.000	51.000
0.334	26.000	42.644	43.040	59.703	69.000	49.000
0.342	25.000	41.804	42.179	58.509	67.000	46.000
0.350	22.000	37.494	37.818	52.460	65.000	44.000
0.358	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.366	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.374	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.382	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.390	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Fig.25

- Remarque sur la remise à l'échelle absolue. Calcul de $\Delta G_{Mo}/G_{Mo}$.

Appelons FFA(Cu) et FFA(Mo) les intensités expérimentales (corrigées de l'absorption et du facteur de polarisation) obtenues avec l'anticathode de cuivre et de molybdène respectivement.

Du fait de notre changement de variable $S \longrightarrow I$ (entier) toutes les bornes de nos intégrales sont des valeurs de I. Nous nous sommes limités, rappelons le, à $I = 40$ pour les intensités expérimentales FFA(Cu) et à $I = 77$ pour les intensités FFA(Mo).

Nous avons appelé G_{Cu} le facteur de remise à l'échelle absolue des intensités FFA(Cu) dans le domaine $I = 1, 40$.

Ce facteur est défini par : (voir paragraphe "calcul de G en FORTRAN IV")

$$-2\pi^2 \rho_o = G_{Cu} \sum_{I=1}^{I=40} \frac{FFA(Cu)}{CIS(I)} S^2.P - \sum_{I=1}^{I=40} \frac{TIS(I)}{CIS(I)} S^2.P \quad (1)$$

et G_{Mo} un facteur de remise à l'échelle absolue défini par :

$$-2\pi^2 \rho_o = G_{Mo} \sum_{I=41}^{77} \frac{FFA(Mo)}{CIS(I)} S^2.P - \sum_{I=41}^{77} \frac{TIS(I).S^2.P}{Cis(I)} \quad (2)$$

Ce dernier facteur est une approximation du vrai facteur G_{Mo}^o de remise à l'échelle absolue des intensités FFA(Mo) dans le domaine $I = 41, 77$.

.../

CORRECTIONS SUCCESSIVES DE FF(I) POUR I=41 A 77 (Spectre Mo)

STI	FF(I)	FFP(I)	FFA(I)	F(I)	TIS(I)	CIS(I)
0.230	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.238	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.246	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.254	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.262	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.270	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.278	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.286	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.294	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.302	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.310	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.318	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.326	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.334	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.342	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.350	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.358	630.000	716.758	727.046	57.838	63.000	42.000
0.366	636.000	727.763	738.154	58.721	62.000	42.000
0.374	640.000	736.657	747.120	59.435	60.000	39.000
0.382	642.000	743.405	753.906	59.974	59.000	37.000
0.390	645.000	751.463	762.017	60.620	57.000	36.000
0.398	646.000	757.336	767.912	61.089	56.000	34.000
0.406	646.000	762.163	772.744	61.473	55.000	32.000
0.414	645.000	765.924	776.492	61.771	53.000	31.000
0.422	644.000	769.790	780.345	62.078	52.000	30.000
0.430	643.000	773.762	784.304	62.393	51.000	29.000
0.437	642.000	777.841	788.370	62.716	50.500	28.500
0.445	636.000	774.703	785.124	62.453	50.000	28.000
0.453	622.000	764.207	774.411	61.606	49.500	27.500
0.461	616.000	762.264	772.371	61.443	49.000	26.000
0.469	596.000	742.885	752.664	59.876	48.500	25.500
0.477	580.000	728.294	737.800	58.693	48.000	25.000
0.485	560.000	708.441	717.627	57.088	47.500	24.500
0.493	540.000	688.329	697.186	55.462	47.250	24.000
0.501	525.000	674.362	682.070	54.331	47.000	23.500
0.509	505.000	653.731	662.009	52.664	46.750	23.000
0.517	490.000	626.275	634.139	50.447	46.500	22.500
0.525	465.000	598.401	605.851	48.196	46.250	22.000
0.533	435.000	576.722	583.840	46.445	46.000	21.500
0.541	420.000	561.387	568.254	45.205	45.750	21.000
0.549	405.000	545.809	552.425	43.946	45.600	20.500
0.557	392.000	532.698	538.095	42.886	45.500	19.500
0.565	380.000	520.742	526.936	41.919	45.400	19.000
0.573	370.000	511.350	517.273	41.158	45.300	18.500
0.581	360.000	501.797	507.649	40.384	45.200	18.000
0.589	355.000	499.107	504.868	40.163	45.100	17.500
0.597	345.000	489.274	494.364	39.367	45.000	17.000
0.605	335.000	479.262	484.679	38.557	44.900	16.500
0.613	332.000	479.166	484.522	38.544	44.000	16.000
0.621	328.000	477.600	482.979	38.414	43.500	15.500
0.628	322.000	473.053	478.222	38.043	43.000	15.000
0.636	318.000	471.371	476.462	37.903	42.500	14.500
0.644	315.000	471.134	476.161	37.879	42.000	14.000
0.652	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.660	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.668	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.676	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.684	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.692	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Fig.26

En effet le vrai facteur doit être défini par :

$$-2\pi^2 \rho_o = G_{Mo}^o \sum_{I=1}^{I=77} \frac{FFA(Mo)}{CIS(I)} S^2 \cdot P - \sum_{I=1}^{I=77} \frac{TIS(I)}{CIS(I)} S^2 \cdot P \quad (3)$$

mais du fait que l'on ne peut avoir directement avec l'anticathode de molybdène à la fois les valeurs des FFA(Mo) pour les petits angles de diffusion ($I=1,40$) et les grands angles de diffusion $I=41,77$ (quand on veut obtenir les intensités FFA(Mo)) dans le domaine $I = 41,77$ le film photographique est surexposé pour celles relatives au domaine $I = 1,40$ ce facteur G_{Mo}^o n'est pas calculable et on doit se contenter de G_{Mo} .

Calcul de $\Delta G_{Mo}/G_{Mo}$

Développons (3),

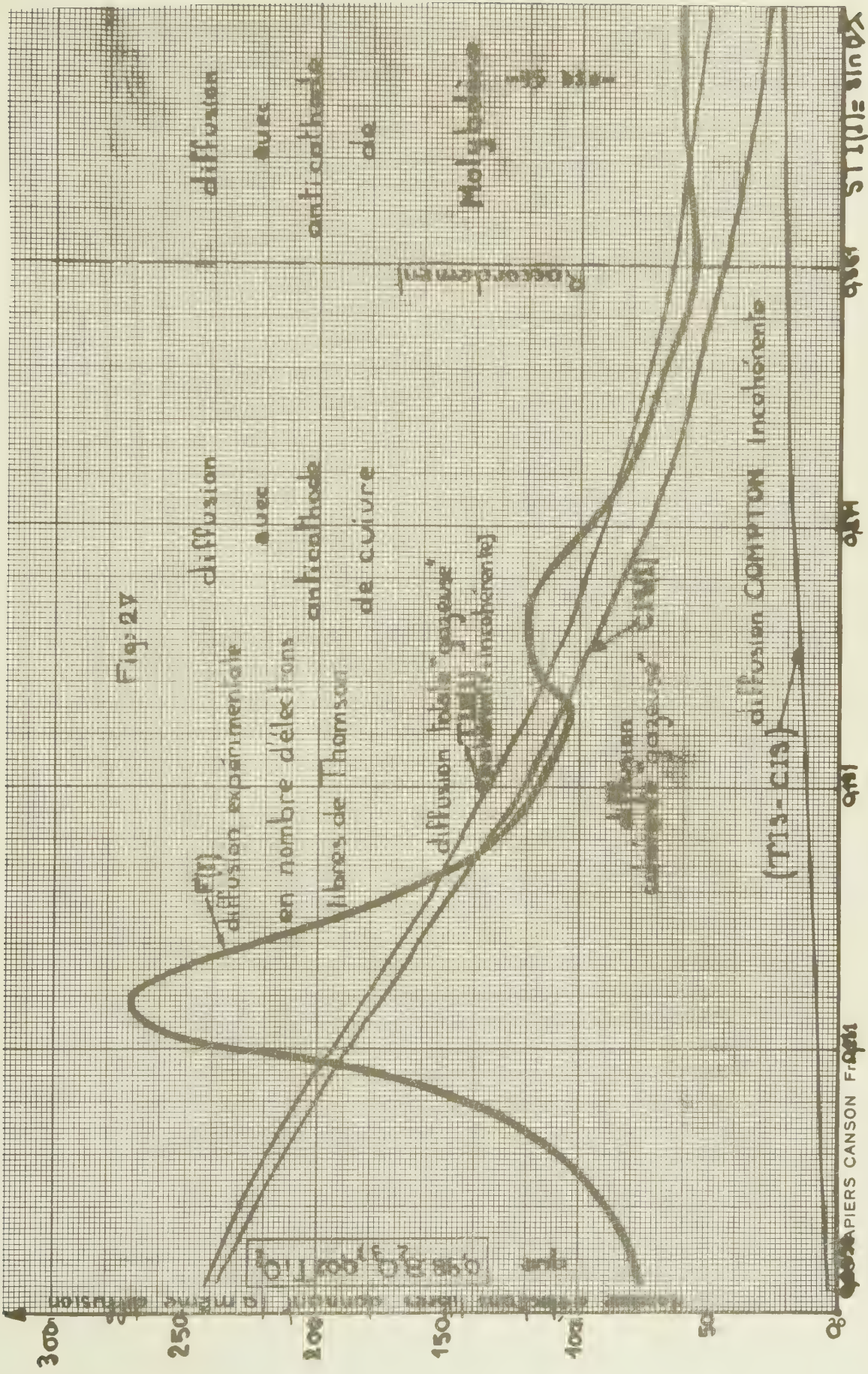
$$-2\pi^2 \rho_o = G_{Mo}^o \sum_{I=1}^{40} \frac{FFA(Mo)}{CIS(I)} S^2 \cdot P + G_{Mo}^o \sum_{I=41}^{77} \frac{FFA(Mo)}{CIS(I)} S^2 \cdot P - \sum_{I=1}^{77} \frac{TIS(I)}{CIS(I)} S^2 \cdot P \quad (4)$$

Par définition nous avons

$$G_{Cu} \cdot FFA(Cu) = G_{Mo}^o \cdot FFA(Mo) F(I) \quad (5)$$

donc en remplaçant dans (4) FFA(Mo) par sa valeur tirée de (5)

.../



ST 111 = 1100X

0.111

0.111

PIERS CANSON F. 0.001

$$-2\pi^2 \rho_o = G_{Mo}^o \sum_{I=1}^{40} \frac{G_{Cu} \cdot FFA(Cu) \cdot S^2 \cdot P}{G_{Mo}^o \cdot CIS(I)} + G_{Mo}^o \sum_{41}^{77} \frac{FFA(Mo) S^2 \cdot P}{CIS(I)} - \sum_{1}^{77} \frac{TIS(I) S^2 \cdot P}{CIS(I)}$$

G_{Mo}^o étant une constante nous pouvons simplifier ,

$$-2\pi^2 \rho_o = \sum_{1}^{40} \frac{G_{Cu} \cdot FFA(Cu) S^2 \cdot P}{CIS(I)} + G_{Mo}^o \sum_{41}^{77} \frac{FFA(Mo) S^2 \cdot P}{CIS(I)} - \sum_{1}^{77} \frac{TIS(I) S^2 \cdot P}{CIS(I)}$$

G_{Cu} étant une constante, on peut remplacer le premier terme du second membre par son expression tirée de (1). On obtient :

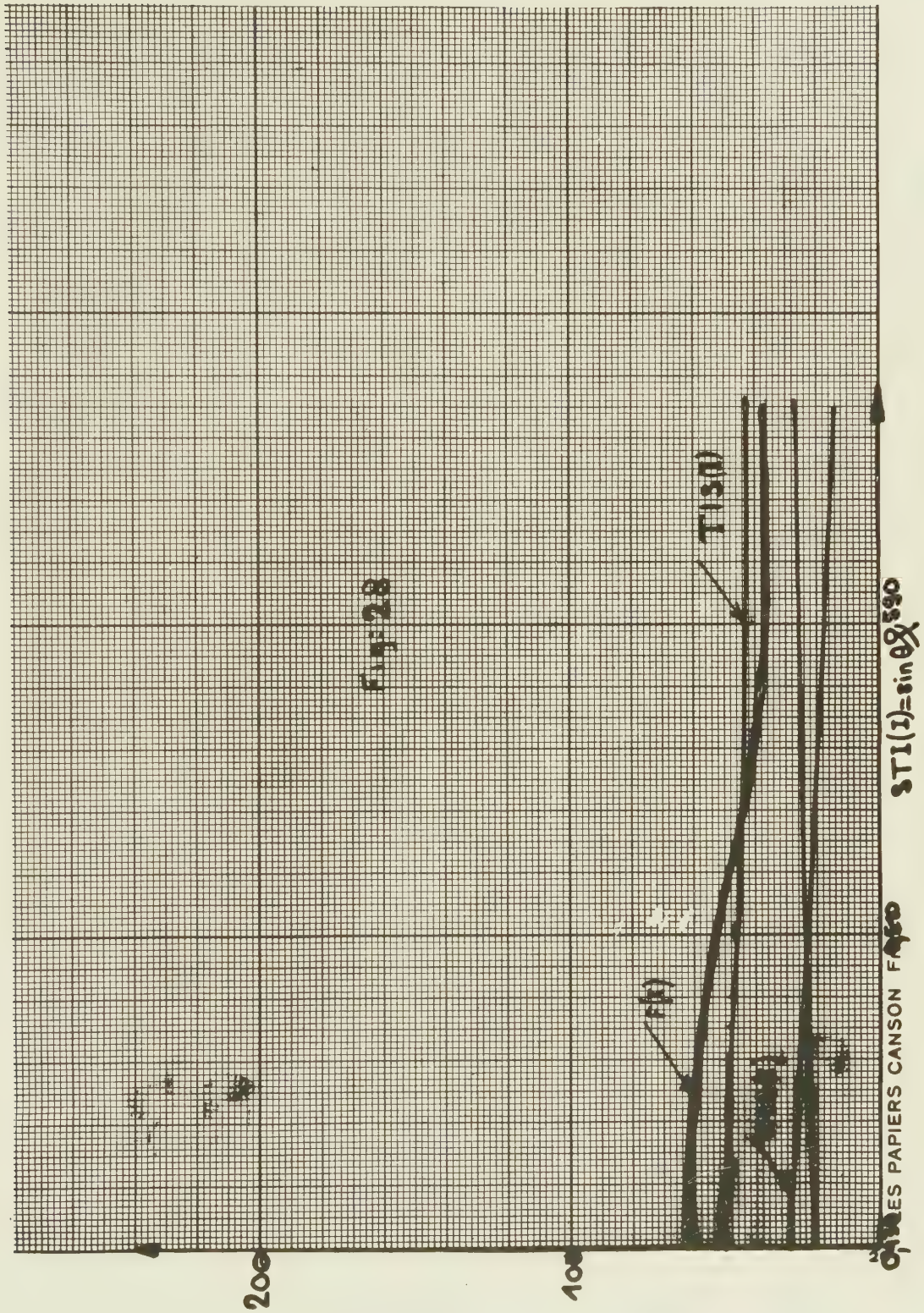
$$0 = \sum_{1}^{40} \frac{TIS(I) S^2 \cdot P}{CIS(I)} + G_{Mo}^o \sum_{41}^{77} \frac{FFA(Mo) S^2 \cdot P}{CIS(I)} - \sum_{1}^{77} \frac{TIS(I) S^2 \cdot P}{CIS(I)}$$

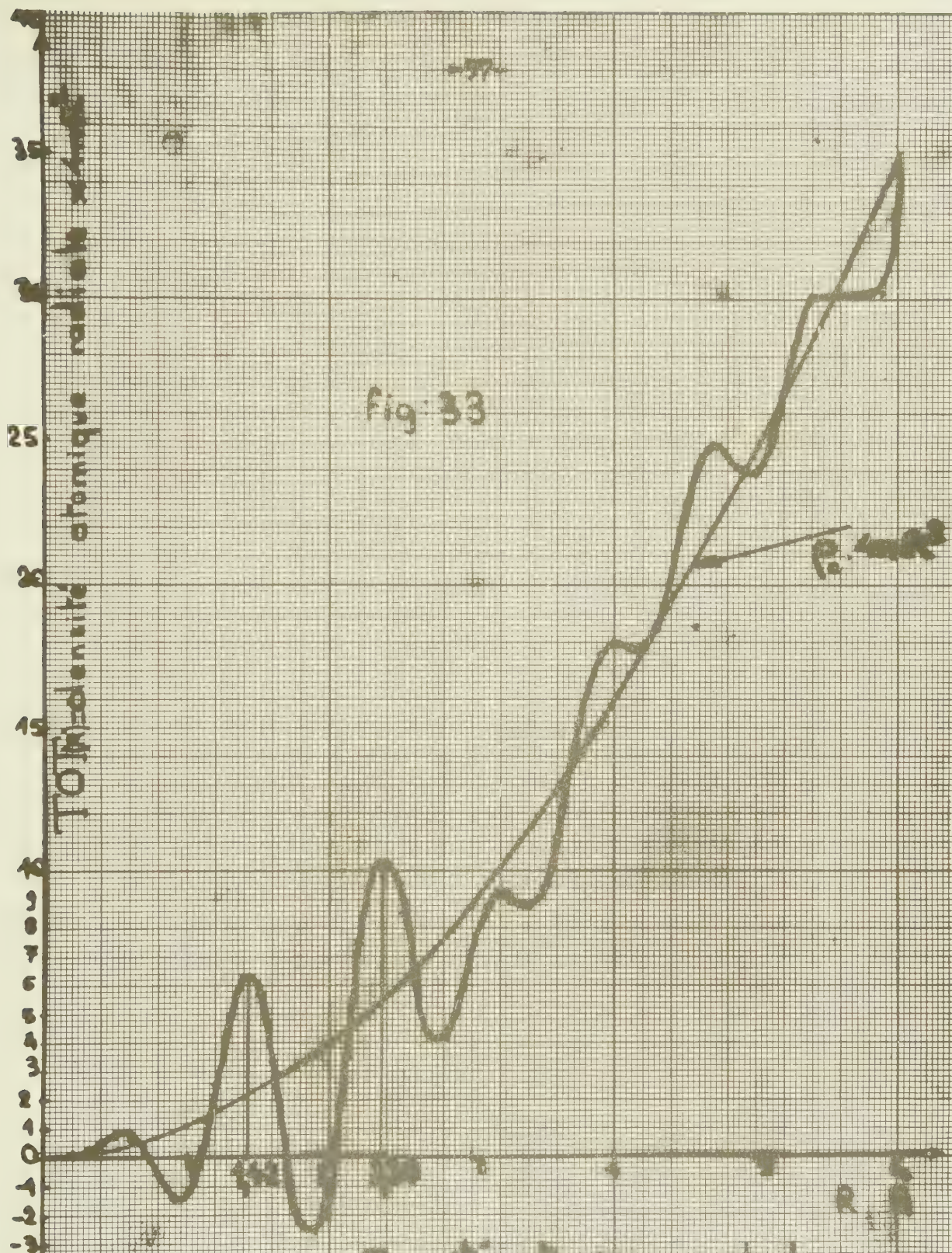
Remplaçons $\sum_{41}^{77} \frac{FFA(Mo) S^2 \cdot P}{CIS(I)}$ par sa valeur tirée de (2)

On obtient :

$$0 = - \sum_{41}^{77} \frac{TIS(I) S^2 \cdot P}{CIS(I)} + \frac{G_{Mo}^o}{G_{Mo}} (-2\pi^2 \rho_o + \sum_{41}^{77} \frac{TIS(I) S^2 \cdot P}{CIS(I)})$$

.../





Densité atomique radiale
d'une solution de TiO_2 dans H_2O
2% molaire (recuite 3h à 230°C)
- Solution bien saturée à 50°C -

d'où finalement :

$$\frac{G_{Mo} - G_{Mo}^{\circ}}{G_{Mo}^{\circ}} = \frac{+ 2\pi^2 \rho_o}{- 2\pi^2 \rho_o + \sum_{41}^{77} TIS(I)S^2 \cdot P/CIS(I)} = 0,4\%$$

(calcul effectué sur I.B.M. 1130)

Ce premier calcul d'erreur ne tient pas compte du fait que la sommation est stoppée à $I = 77$ au lieu d'être infinie. Cependant l'expérience montre (40) que l'erreur commise en s'arrêtant à $I = 77$ est voisine de 1%.

Au cours de ce précédent calcul néanmoins nous avons négligé la limitation de série pour GCu . L'erreur commise se répercute sur le calcul de

$$\frac{G_{Mo} - G_{Mo}^{\circ}}{G_{Mo}^{\circ}}$$

par l'intermédiaire de la relation (5).

Si on appelle G_{Cu}° la valeur qu'aurait G_{Cu} en sommant jusqu'à $I = 77$ on aurait la relation (5')

$$G_{Cu}^{\circ} \cdot FFA(Cu) = G_{Mo}^{\circ} \cdot FFA(Mo) = F(I) \quad (5')$$

.../

<u>R</u>	<u>TOT(R)</u>
0,2	0,0415
0,3	0,2395
0,4	0,5882
0,5	0,8951
0,6	0,8597
0,7	0,3031
0,8	-0,6087
0,9	-1,3352
1,0	-1,2062
1,1	0,1590
1,2	2,5065
1,3	4,9392
1,4	6,2814
1,5	5,7215
1,6	3,3233
1,7	0,1230
1,8	-2,3076
1,9	-2,6311
2,0	-0,4576
2,1	3,4338
2,2	7,4483
2,3	9,9816
2,4	10,2156
2,5	8,4847
2,6	6,0250
2,7	4,2648
2,8	4,0673
2,9	5,5449
3,0	7,2388

$$TOT(R) = TOT(R)_{Cu} + TOT(R)_{Lo} + 4\pi R^2 RHO$$

fig.29

Or on peut écrire $G_{Cu} = G_{Cu}^{\circ} (1+k)$ $k = \frac{\Delta G_{Cu}}{G_{Cu}}$

La relation (5') devient

$$\frac{G_{Cu}}{1+k} \cdot FFA(Cu) = G_{Mo}^{\circ} \cdot FFA(Mo)$$

En reprenant le calcul avec cette relation on obtient

$$2\pi^2 \rho_o = \frac{\Delta G_{Mo}}{G_{Mo}} (-2\pi^2 \rho_o + \sum_{40}^{77} \frac{TIS(I)S^2.P}{CIS(I)}) - \frac{k}{(1+k)} \sum_1^{40} \frac{TIS(I)}{CIS(I)} \cdot S^2.P$$

d'où

$$\frac{\Delta G_{Mo}}{G_{Mo}} = \frac{+2\pi^2 \rho_o + \frac{k}{(k+1)} \sum_1^{40} \frac{TIS(I) \cdot S^2.P}{CIS(I)}}{-2\pi^2 \rho_o + \sum_{41}^{77} \frac{TIS(I)S^2.P}{CIS(I)}}$$

L'erreur commise (k) sur G_{Cu} en s'arrêtant à $I = 40$ est de l'ordre de 4% (40).
Le calcul donne pour $\Delta G_{Mo}/G_{Mo}$ la valeur de 1%.
Finalement la remise à l'échelle absolue s'effectue à 4% pour I variant de 1 à 40 et à 1% pour les valeurs de I variant de 40 à 77. Comme ce sont

.../

<u>R</u>	<u>TOT(R)</u>
3,1	8,7182
3,2	9,2237
3,3	8,9707
3,4	8,7519
3,5	9,3876
3,6	11,1819
3,7	13,7225
3,8	16,1394
3,9	17,6493
4,0	18,0366
4,1	17,7737
4,2	17,7072
4,3	18,5167
4,4	20,2869
4,5	22,4599
4,6	24,1956
4,7	24,9071
4,8	24,6365
4,9	24,0337
5,0	23,9543
5,1	24,9291
5,2	26,8379
5,3	28,9887
5,4	30,5536
5,5	31,0863
5,6	30,8023
5,7	30,4476
5,8	30,8414
5,9	32,3786
6,0	34,7944

$$TOT(R) = TOT_{Cu}(R) + TOT_{Mo}(R) + 4\pi R^2 \cdot \rho_{HO}$$

Fig. 30.

les valeurs de I variant de 41 à 77 qui donnent la précision sur les faibles distances interatomiques telles que B-O et O-O on peut considérer que la précision de 4% relativement mauvaise des intensités obtenues avec l'anticathode de cuivre (I variant de 1 à 40) ne fausse pas les résultats des premiers pics situés à 1,42 et 2,38 Å.

- Interprétation de la courbe de densité atomique radiale, des solutions trempées non saturées à 1200°C de composition (0,02 TiO₂ - 0,98 B₂O₃).

Cette courbe présente des pics aux distances suivantes :
(figure 33)

- 0,50	Å	(limitation de la série à $I = 77$ au lieu de I infini)
- 1,42	Å	
- 2,38	Å	
- 4,00	Å	
- 4,65	Å	

La distance dans les verres B-O donnée dans les tables cristallographiques (36) est de 1,36 Å pour une coordinence trois du bore et de 1,44 pour une coordinence quatre. Le pic situé à 1,42 Å représente donc la distance B-O.

Si on suppose que l'atome de bore est au centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, la distance O-O

.../

DIFFUSION AVEC ANTICATHODE DE CUIVRE.

// XEQ

$$1.387 = G_{Cu}$$

$$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$$

<u>R</u>	<u>TOT_{Cu}</u>
0.200	-0.0344
0.300	-0.0651
0.400	-0.0882
0.500	-0.0911
0.600	-0.0654
0.700	-0.0104
0.800	0.0658
0.899	0.1471
1.000	0.2121
1.100	0.2392
1.200	0.2114
1.299	0.1209
1.400	-0.0272
1.500	-0.2153
1.600	-0.4148
1.700	-0.5919
1.799	-0.7133
1.900	-0.7545
2.000	-0.7048
2.099	-0.5721
2.200	-0.3822
2.300	-0.1763
2.400	-0.0036
2.500	0.0873
2.599	0.0586
2.700	-0.1086
2.800	-0.4090
2.900	-0.8104
3.000	-1.2582
3.099	-1.6823
3.200	-2.0083
3.300	-2.1697
3.400	-2.1195
3.500	-1.8388
3.599	-1.3417
3.699	-0.6736
3.800	0.0946
3.900	0.8772
4.000	1.5867
4.100	2.1471
4.199	2.5053
4.300	2.6381
4.400	2.5546
4.500	2.2927
4.600	1.9114
4.699	1.4791
4.800	1.0619
4.900	0.7123
5.000	0.4617
5.100	0.3168
5.199	0.2615
5.300	0.2630
5.400	0.2805
5.500	0.2759
5.600	0.2220
5.699	0.1094
5.800	-0.0518
5.900	-0.2350
6.000	-0.4029

TRANSFORMEE DE FOURIER TOT_{Cu}(R)

DE LA FONCTION (J(S)-1).

$$\underline{Cu} \quad \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$$

$$TOT_{Cu} = 2.R \cdot \sum_{I=1}^{I=40} \frac{(F(I) - TIS(I)) \sin(S.R)}{CIS(I)}$$

$$G_{Cu} = \frac{-2\pi^2 \cdot \rho \cdot \sum_{I=1}^{I=40} P \cdot TIS(I) \cdot S^2 / CIS(I)}{\sum_{I=1}^{I=40} P \cdot FFA(I) \cdot S^2 / CIS(I)}$$

Fig.31

vaut alors $1,42 \cdot \sqrt[3]{8/3} = 2,32 \text{ \AA}$.

Le pic situé à $2,38 \text{ \AA}$ de l'origine correspond donc à la distance O-O.

On remarque que les distances B-O et O-O trouvées correspondent davantage à une coordination tétraédrique du bore qu'à une coordination triangulaire. Ce résultat semble en accord avec le fait que l'introduction d'un oxyde modificateur ici TiO_2 fait passer dans l'oxyde formateur B_2O_3 la coordinence du bore de trois à quatre (13).

De plus ces petites distances interatomiques correspondant à des atomes formateurs (B-O et O-O) sont pratiquement données directement par la diffusion avec anticathode de molybdène (figure 32). Ce résultat est logique car le spectre de diffusion sur Mo nous a permis d'atteindre les grands angles de diffusion et nous savons qu'aux grands angles (grandes distances réciproques) correspondent les petites distances interatomiques du réseau réel.

Nous n'avons pas pu identifier avec certitude les pics situés à $4,00 \text{ \AA}$ et $4,65 \text{ \AA}$ de l'origine. De plus, les distances Ti-Ti et Ti-O n'apparaissent pas.

Ce dernier point est normal vu la faible concentration en TiO_2 de nos solutions ($0,02 \text{ TiO}_2 - 0,98 \text{ B}_2\text{O}_3$). La distance Ti-Ti vaudrait $15 \text{ \AA}$ dans l'hypothèse d'une solution homogène sans "Clusters".

- Conclusion

Ce programme permet d'obtenir les principales distances interatomiques d'une solution vitreuse, en introduisant comme données :

- la composition et la densité de la solution.

.../

DIFFUSION AVEC ANTICATHODE DE MOLYBDENE.

$$GMo=0,079 = \frac{-2\pi^2 \cdot RHO + \sum_{I=41}^{I=77} P \cdot TIS(I) \cdot S^2 / CIS(I)}{I=41,77 \sum P \cdot FFA(I) \cdot S^2 / CIS(I)}$$

R	TOT
0.200	0.7385
0.300	0.2161
0.400	0.5191
0.500	0.7404
0.600	0.5712
0.700	-0.1681
0.800	-1.3039
0.889	-2.2789
1.000	-2.4018
1.100	-1.2702
1.200	0.8810
1.299	3.1563
1.400	4.3811
1.500	3.7241
1.600	1.2206
1.700	-2.1272
1.799	-4.7805
1.900	-5.4288
2.000	-3.6865
2.099	-0.3309
2.200	3.0708
2.300	4.9555
2.400	4.5546
2.500	2.2508
2.599	-0.6817
2.700	-2.7957
2.800	-3.2338
2.900	-2.1153
3.000	-0.3538
3.099	0.9497
3.200	1.1616
3.300	0.4308
3.400	-0.4971
3.500	-0.8206
3.599	-0.2217
3.699	0.9328
3.800	1.8440
3.900	1.8138
4.000	0.7148
4.100	-0.9051
4.199	-2.1460
4.300	-2.3051
4.400	-1.3071
4.500	0.2524
4.600	1.4745
4.699	1.7036
4.800	0.9160
4.900	-0.2911
5.000	-1.0935
5.100	-0.9670
5.199	-0.0159
5.300	1.1007
5.400	1.5957
5.500	1.0612
5.600	-0.2605
5.699	-1.6139
5.800	-2.1895
5.900	-1.6200
6.000	-0.2065

Transformée de FOURIER TOT(R)
Mo
de la fonction (J(S)-1).

Mo

$$TOT_{Mo} = \sum_{I=41}^{I=77} 2R \cdot \frac{(F(I) - TIS(I))}{\pi \cdot CIS(I)} \cdot P \cdot S \sin S \cdot R$$

Fig.32

- les facteurs de diffusion et d'absorption des atomes présents dans l'échantillon.
- les intensités du spectre X enregistré.

Ces intensités sont introduites dans une unité quelconque. On peut par exemple les mesurer sur le spectre obtenu au diffractomètre C.G.R. au moyen d'un double décimètre, peu importe l'unité choisie puisque le facteur que nous avons appelé G (facteur d'échelle) transforme chaque mesure en nombre d'électrons libres de THOMSON.

Comme ce programme sélectionne préalablement la suite discrète des valeurs de THETA (diffractomètre) ou l (film photo) où l'on doit effectuer des mesures d'intensité, la détermination des distances interatomiques est très rapide, et la précision améliorée. En effet, on n'effectue pas de mesures inutiles et les intensités introduites sont des moyennes de plusieurs valeurs mesurées au même angle THETA ou à la même distance, l. Il nous a permis d'entrevoir la coordinence quatre du bore dans nos solutions à 2,3% en TiO_2 .

Ce résultat corrobore les travaux de BRAY (13) effectués en R.M.N. en utilisant les oxydes de Lithium, plomb et sodium comme oxydes modificateurs dans le verre de B_2O_3 pur.

.../

C) ETUDES DES SOLUTIONS SURSATUREES DE TiO_2 DANS B_2O_3 .

.../

ETUDE TEXTURALE DES SOLUTIONS SURSATURÉES DE TiO_2 DANS B_2O_3 .

Après l'étude rapide du système B_2O_3 - TiO_2 , de ses solutions vitreuses trempées non saturées et solutions saturées, abordons maintenant l'étude des solutions sursaturées.

Préparation des échantillons.

a) esquilles

Les solutions à 2,5% en TiO_2 saturées à 1200°C transparentes à la lumière visible et non diffractantes aux rayons X, trempées sous forme de pastilles sur plaque d'aluminium, ont subi un recuit de cinq minutes à 800°C . Ce recuit les a fait évoluer vers la sursaturation. Nous avons ainsi obtenu nos solutions sursaturées, de couleur blanc-nacré.

Les échantillons ont été brisés pour obtenir des esquilles de dimensions voisines de $6.6.6. \text{ mm}^3$.

b) couches minces

A partir des pastilles transparentes précédentes recuites à 800°C pendant 5 minutes, nous avons soufflé des bulles d'épaisseur voisine de 10 microns avec la canne de soufflage que l'on a déjà décrite.

Ces solutions sursaturées ont une couleur blanc-nacré.

L'examen aux rayons X a montré que la couleur de ces solutions était liée à la précipitation de TiO_2 (rutile ou anatase) précédemment décrite dans

.../

le paragraphe intitulé "Etudes préliminaires du système B_2O_3 - TiO_2 à $1200^\circ C$ ". L'étude texturale a donc été directement guidée par cette corrélation entre la couleur et la précipitation de TiO_2 .

ETUDE DES FRAGMENTS DE BULLE. (COUCHES MINCES)

- étude en microscopie optique.

L'examen à sec ($\times 400$) montre de fines hétérogénéités (figure 34). Il semble logique tout d'abord d'assimiler ces hétérogénéités à des grains de TiO_2 . En fait, un examen plus attentif montre que l'échantillon est composé de l'assemblage de motifs de taille voisine de 1 micron. Comme la concentration de l'oxyde de titane n'est que de 2,5% , ils ne peuvent pas être que du TiO_2 pur. Nous avons alors effectué :

1°) Une étude de la dissolution d'un fragment de bulle.

Lors de cette étude, nous avons utilisé la glycérine comme solvant. La dissolution a été effectuée à température de $20^\circ C$. Les figures 35 et 36 montrent la dissolution progressive des hétérogénéités situées au bord de l'échantillon. Cette étude montre bien que les motifs ne sont pas que du TiO_2 pur puisque ce dernier oxyde est insoluble dans la glycérine.

.../



-fig.34-

ETUDE TEXTURALE EN COUCHES MINCES DES SOLUTIONS
SURSATUREES.

Echantillon obtenu par soufflage à 800°C d'une solution trempée à 2,5% en TiO_2 (97,5% de B_2O_3) recuite à cette température cinq minutes.

x 400 microscope optique.

En supposant que ces motifs soient identiques entre eux, leur composition globale, est celle de la solution mère à savoir 2,5% en TiO_2 et 97,5% en B_2O_3 . Nous avons donc une première texture de 1 micron.

2°) Une étude du rôle de cette première texture dans la diffusion de la lumière visible.

- nous avons introduit dans un tube à essai un prélèvement de bulle blanc-nacré et un solvant, la glycérine. Après chauffage à 290°C pendant deux heures, nous avons encore observé une intense diffusion de la lumière visible sous forme d'une teinte blanc-nacré par réflexion et marron par transmission. Dans le but d'identifier la cause de cette diffusion, nous avons effectué un dosage de B_2O_3 dans le mélange précédent. Nous avons signalé plus haut le double rôle d'agent complexant et de solvant de la glycérine à l'égard de B_2O_3 . Au cours de ce dosage, la diffusion de la lumière est restée la même, c'est-à-dire que toutes les particules diffusantes non identifiées ne se sont pas dissoutes dans la glycérine et dans la soude qui sert à titrer. Elles sont donc restées identiques à elles-mêmes au cours du dosage. Les résultats (97% environ de B_2O_3) montrent que la totalité de l'anhydride borique de la solution vitreuse (2,5% en TiO_2 et 97,5% en B_2O_3) s'est dissoute, après deux heures de chauffage à 290°C dans la glycérine. Le reste, c'est-à-dire les 2,5% de TiO_2 , se répartit donc en ions Ti^{4+} et en particules insolubles de TiO_2 responsables de la diffusion de la lumière, (rappelons que les prélèvements de bulle donnent par diffraction des rayons X le spectre de TiO_2). En conséquence ce ne sont pas les motifs de taille voisine de 1 micron qui donne la couleur blanc-nacré à nos échantillons.

.../

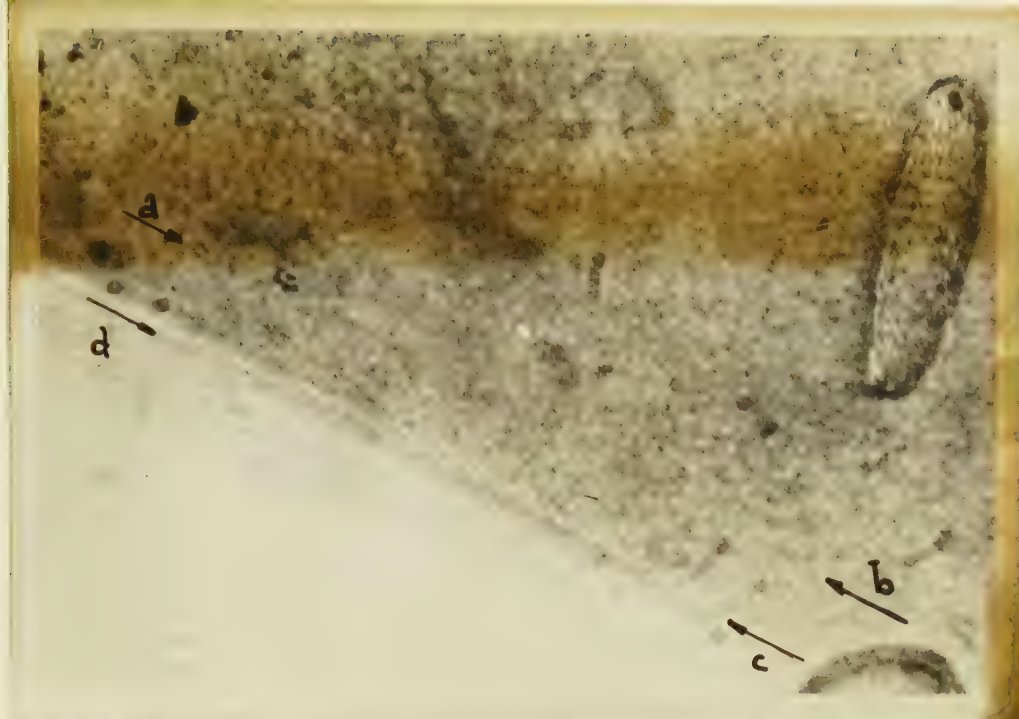


fig.35-Dissolution d'un prélèvement d'une bulle de verre. L'échantillon a été obtenu par soufflage à 800°C d'une solution trempée à 2,5% en $\text{TiO}_2(\text{B}_2\text{O}_3 \text{ } 97,5\%)$ recuite cinq minutes à cette température.

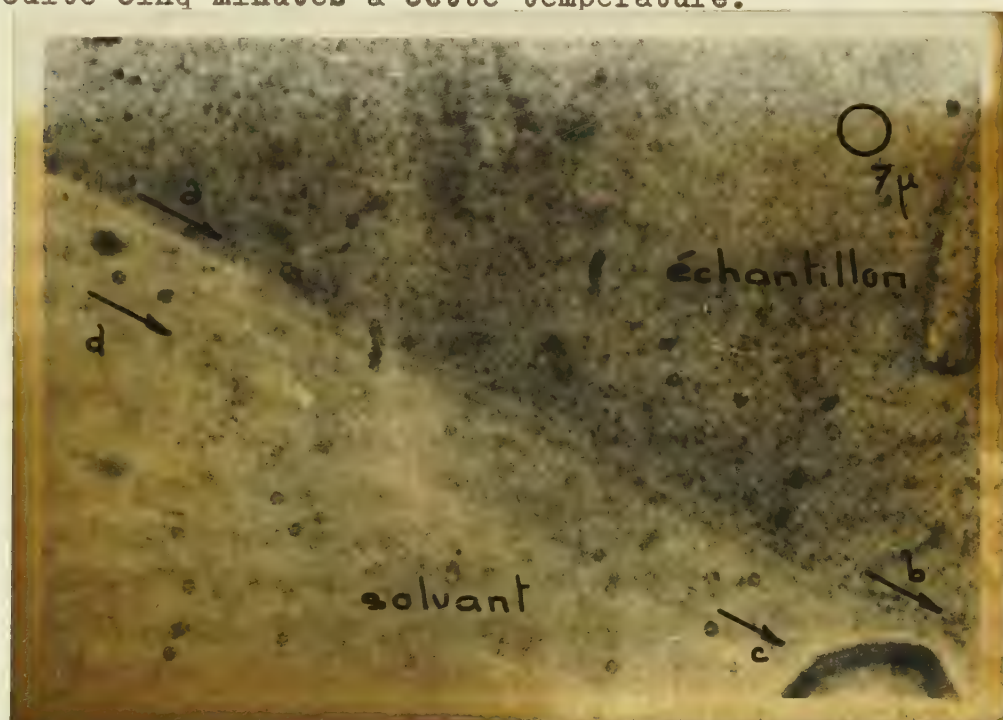


fig.36-Même échantillon que celui de la fig.35 observé 10 minutes plus tard.

ETUDE TEXTURALE DES SOLUTIONS SURSATURÉES EN COUCHES MINCES.

Il existe une deuxième texture composée de particules d'oxyde de titane pur et de taille nettement inférieure au micron.

- nous avons préparé un mélange "tétrabromoéthaneglycérine" de masse volumique et d'indice de réfraction voisins de ceux de la matrice vitreuse. Nous avons introduit dans ce mélange des particules de taille voisine des motifs observés au microscope optique (1 micron) dans une proportion voisine de 2%. Ce mélange ne présentait pas la coloration blanc-nacré des solutions vitreuses sursaturées en TiO_2 .

Nous pouvons donc conclure que la texture de ces solutions mises sous forme de bulle est double.

Cette texture se présente sous forme de motifs de taille voisine de 1 micron (première texture) et de composition semblable à la solution mère (2,5% en TiO_2 , 97,5% de B_2O_3) et de particules de taille nettement inférieure au micron (deuxième texture) composées d'oxyde de titane pur cristallisé ainsi que l'ont montré les diagrammes de diffraction X.

Ce ne sont que les particules d'oxyde de titane pur qui diffractent la lumière visible sous forme d'une teinte blanc-nacré.

- au microscope à balayage.

Ce microscope nous a permis d'obtenir des photos beaucoup plus contrastées que celles obtenues par microscopie optique.

Ces photos confirment la texture double mise en évidence précédemment.

.../

En effet :

La figure 37 nous montre les motifs de taille voisine de 1 micron, formant la première texture déjà décrite.

La figure 38 nous montre la texture fine des hétérogénéités de la figure 37.

La figure 39 présente des particules cylindriques en forme de "pipes" dans chacune des particules blanches de la figure 38.

Il semblerait qu'on puisse penser que, lors du refroidissement brusque de l'échantillon, après le recuit de cinq minutes à 800°C, les cristaux d'oxyde de titane en cours de croissance (la solution est sursaturée en TiO_2) aient produit des tensions radiales centrées sur le micro-cristal. Ces tensions découperaient la masse initiale en motifs de 1 micron, (figure 37). Les "pipes" de la figure 38 seraient des monocristaux de TiO_2 .

Ce serait ces monocristaux qui donneraient lieu au spectre de diffraction X, qui resteraient insolubles dans la glycérine et qui finalement diffuseraient la lumière visible pour donner la teinte caractéristique blanc-nacré de nos solutions vitreuses sursaturées.

Les motifs de 1 micron diffractent les électrons mais il est impossible de localiser exactement le centre de diffraction et de l'attribuer en toute certitude aux "pipes" qui sont plus petites que le diamètre du faisceau d'électrons utilisé.

Les résultats obtenus au microscope à balayage confirment cependant la texture double de nos échantillons.

.../

x400

fig.37



x16.000

fig.39

Examen au microscope à balayage
d'un prélèvement d'une bulle de
verre. L'échantillon a été obtenu
par soufflage à 800°C d'une
solution trempée à 2,5% en TiO_2
(B_2O_3 97,5%) recuite cinq minutes
à cette température.

x4.000

fig.38

Solutions sursaturées en
couches minces.



ETUDE DES ESQUILLES.

a) en microscopie optique.

L'examen direct des esquilles ne montre aucun relief.

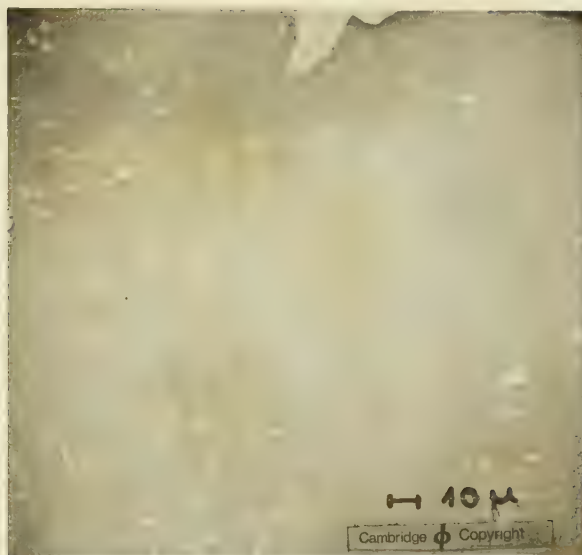
La lumière est diffusée intensément de sorte que l'on n'observe qu'une teinte plate blanche.

b) examen au microscope électronique.

L'examen des fractures (figure 40 à 43) montre la présence de nombreux grains. Ces grains disposés en chapelet diffractent les électrons. Nous avons pu obtenir un spectre de diffraction en examinant une réplique au carbone qui lors de son décollage de la surface vitreuse en avait arraché une mince pellicule. La surface d'astigmatisme (diamètre du faisceau électronique), de l'ordre du micron carré, est supérieure aux grains observés. Cette diffraction ne prouve pas que ceux-ci soient entièrement constitués de cristaux diffractants de TiO_2 . Cependant, si ces grains d'environ $2.000 \text{ \AA}$, contenaient un noyau de TiO_2 beaucoup plus petit (moins de $1.000 \text{ \AA}$) (2), on observerait par diffraction de rayons X un élargissement de la raie principale de TiO_2 (rutile ou anatase) ce qui ne semble pas être le cas sur nos diagrammes. Les cristaux diffractants de TiO_2 mesurent donc plus de $1.000 \text{ \AA}$. Comme les grains visibles sur les figures 40 à 43 ont une taille d'environ $2.000 \text{ \AA}$, on peut pratiquement les assimiler aux cristaux diffractants de TiO_2 .

En résumé les solutions sursaturées suivant qu'elles sont mises sous forme de couches minces ou d'esquilles présentent un aspect totalement différent (figure 39 et 43).

.../



x400.

Examen au microscope à balayage d'une fracture d'une solution vitreuse de B_2O_3 à 2,5% de TiO_2 trempée à $1200^\circ C$ puis recuite 5 minutes à $800^\circ C$.



ETUDE TEXTURALE
DES SOLUTIONS
SURSATUREES.

Examen au microscope à balayage d'une fracture d'une solution vitreuse de B_2O_3 à 2,5% de TiO_2 , trempée à $1200^\circ C$ puis recuite 5 minutes à $800^\circ C$.

x16.000

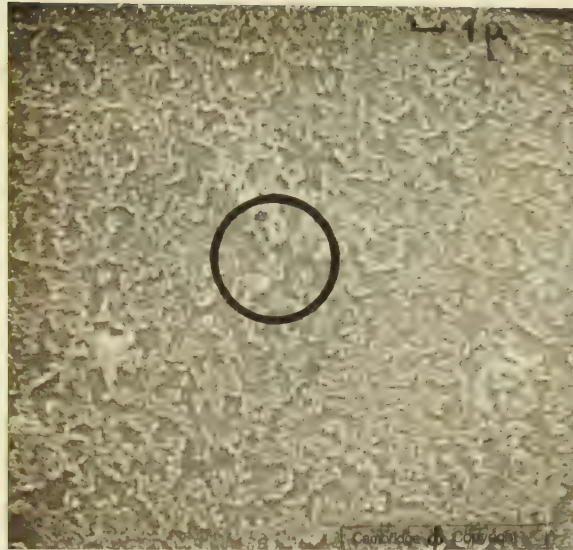
figures 40 et 41.

Cependant bien que les textures soient différentes on trouve dans les deux cas des grains de l'ordre de $2.000 \text{ \AA}$ à $4.000 \text{ \AA}$ constitués de TiO_2 pratiquement pur qui diffractent la lumière de la même manière sous forme d'une teinte blanc-nacré.

On peut conclure cependant que les résultats obtenus en microscopie électronique par examen des couches minces fabriquées par soufflage ne sont pas généralisables aux verres en masse.

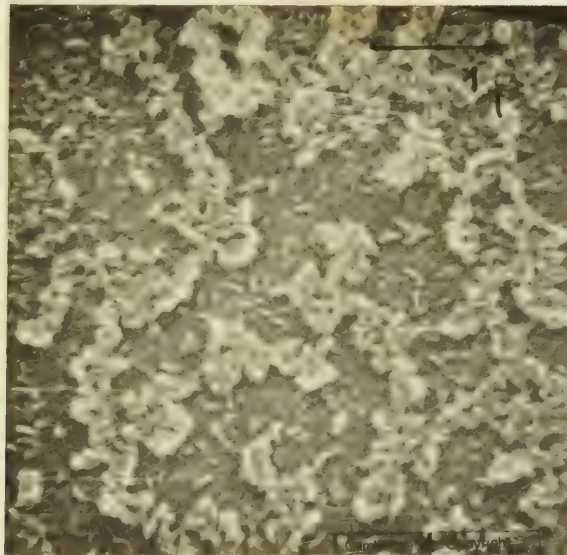
Comme O. CROISSANT (37) a montré qu'il faut éviter de scier le verre au microtome (formation de composés cristallisés des métaux présents dans la scie), il ne faut pas utiliser en microscopie de lames minces qu'elles soient obtenues par soufflage ou sciage.

.../



x4.000

Examen au microscope à balayage d'une fracture d'une solution vitreuse de B_2O_3 à 2,5% en TiO_2 , trempée à 1200°C puis recuite 5 minutes à 800°C.



ETUDE TEXTURALE
DES SOLUTIONS
SURSATUREES.

fig.42 et 43.

x16.000

Examen au microscope à balayage d'une fracture d'une solution vitreuse de B_2O_3 à 2,5% en TiO_2 , trempée à 1200°C puis recuite 5 minutes à 800°C.

D) CONCLUSION.

.../

CONCLUSION.

Nous avons montré d'abord au cours d'études préliminaires du système $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ à 1200°C ,

- que, dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, il ne s'était formé à aucun moment de composés binaires cristallisés entre TiO_2 et B_2O_3 .
- qu'il se dissolvait au maximum à 1200°C , 2,5% de TiO_2 dans B_2O_3 (solution saturée).

Cette dissolution nous a d'abord conduit à envisager l'étude des solutions vitreuses saturées et des solutions non saturées à 1200°C de TiO_2 dans B_2O_3 . Cette étude a montré l'importance considérable des problèmes de texture et de structure dans les verres. En effet ,

- un recuit à 290°C de cinq heures fait varier la densité de nos solutions vitreuses d'environ 1%.
 - la mise en solution de 2,5% de TiO_2 dans B_2O_3 pur dilate le réseau vitreux de 0,7% , et modifie profondément sa texture.
- Ceci à notre connaissance, n'a jamais été mis en évidence dans des solutions vitreuses aussi simples.

.../

Ces résultats nous ont conduit à écrire un programme de calcul des distances interatomiques moyennes dans une solution vitreuse (langage FORTRAN), pour mieux connaître dans quelle mesure les variations de densité observées étaient dûes à des phénomènes de structure.

Nous avons alors mis en évidence l'évolution vers la coordinence quatre de l'atome de bore par la mise en solution de 2,3% de TiO_2 dans B_2O_3 vitreux pur.

L'étude des solutions sursaturées de TiO_2 dans B_2O_3 a montré ensuite l'influence considérable de l'épaisseur de l'échantillon sur sa texture (texture double en lames minces et texture simple sur le verre en masse) et la cause de la diffusion de la lumière visible sous forme d'une coloration blanc-nacré (cristaux de TiO_2 pur d'environ $2.000 \text{ \AA}$).

Finalement, comme l'a montré la bibliographie effectuée au début de ce travail, les problèmes de TEXTURE et de STRUCTURE sont fondamentaux dans l'étude des verres .



- B I B L I O G R A P H I E -

(1) _____

ZACHARIASEN Atomic distribution in glass
Journal Amer. Chem. Soc. 84 (1932)
p. 3841-3851

(2) _____

Théorie et technique de la radiocristallogra-
phie GUINIER Dunod (1964)

(3) _____

J. Amer. Cer. Soc. 1936-19-202

(4) _____

Physics and chemistry of glass
vol. 6 n°1 fév. 1965

.../

(5) _____

Physics and chemistry of glass
vol.3 n°6 décembre 1962

(6) _____

J.ZARZYCKI IVe congrès international du verre,
Etude du réseau vitreux par diffraction des
rayons X aux températures élevées.

(7) _____

Journal of research of the N.B.S.A.
Physics and Chem. vol. 67A, n°1, Jan.Febr.1963

(8) _____

Jour. Amer. Cer. Soc. Vol.43 n°7 p.353

(9) _____

Jour. Amer. Soc. 1938-21-259

(10) _____

J.L. PARSONS & M.E. MILBERG

J. Amer. Cer. Soc. 43-326-1960

(11) _____

N.F.BORRELLI & G.J. SU

Phys. and Chem. of glass vol.4 n°5 Oct. 1963

.../

(12) _____

Glas Techn. Ber. 24-55-1951

(13) _____

S. GREENBLATT & P.J. BRAY

Phys. and Chem. of glass

Vol.8 n°6 Déc. 1967 p. 213 à 217

(14) _____

Physics and chem. of glass

vol.8 n°1 febr.1967

(15) _____

J.Amer.Cer.Soc. may 1965

(16) _____

Phys. and Chem. of glass

vol.1 n°4 Aug. 1960

(17) _____

Randall, J.T. ROOKSBY, H.P. COOPER B.S.

Z. Krist. 75,196 1930

.../

(18)_____

VALENKOV, N. PORAI-KOSHITS, Z. Krist. 95,195 (1936)

(19)_____

FINBAK C

Acta Chem. Scand. 3,1279 (1949) et 3,1293(1949)

(20)_____

A. BIENENSTOCK, A.S. POSNER, S.BLOCK

J. of research N.B.S. 64A

Phys. and Chem. n°3, 229 1960

(21)_____

WALTON & ROSENBAUM

J. Amer. Chem. Soc. 50-1648 1928

(22)_____

Amer. J. Scien. A 35 143 171 1938

(23)_____

Analytical Chem. 24-1952 p. 1832

.../

(24)_____

J. Amer. Cer. Soc. 35-7 181-8 1952

(25)_____

W.C. FOSTER, W.R. BEARD

J. Amer. Cer. Soc. 1967-9-493

(26)_____

WULFF, MAJUMBAR

Z. Phys. Chem. B.31,319 1936

(27)_____

CONDON E.U.

Amer. J. Phys. 22,43 1954

(28)_____

J.D. MACKENZIE

Transactions Far. Soc. 52,1564 1956

(29)_____

K. FAJANS & S.W. BARBER

J. Amer. Chem. Soc. 1952,74,2761

.../

(30)-----

C.R. Acad. Sc. ZARZYCKI Série B déc. 1967-1456

(31)-----

CAHN et HILLIARD

Jour. Chem. Physics vol. 42 n°1 p. 93

(32)-----

C.R. Acad. Sc. ZARZYCKI série B jan. 1968-145

(33)-----

LANGE-HANDBOOK

(34)-----

Les sciences - Le tissu sanguin
(Delagrave)

(35)-----

Annales de chimie 1939 M. FOEX

(36)-----

LE VERRE Horst Scholze (P. 30)

.../

(37)_____

O. CROISSANT

C.R Acad. Sc. vol. 251 1960 p. 742-43

(38)_____

Symposium sur la résistance mécanique du verre
p. 649 Florence 1961

(39)_____

CHARLOT

Les méthodes de chimie analytique
Masson

(40)_____

Jan KROGH-MOE

Acta Crist. 1956 9,951

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTEUR-INGENIEUR

THESE DE :

Nom : LAFFAY

Prénoms : Guy

Né (e) le 18 Janvier 19 44 à ORAN Dép^t Algérie

SUJETS

1^{ère} THESE : " Contribution à l'étude des solutions vitreuses de TiO_2
dans B_2O_3 " "

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 24 Juin 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



